



Universitat Autònoma de Barcelona

Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals

Reconstrucció de les temperatures superficials marines dels últims dos milions d'anys al Corrent de Benguela utilitzant l'índex TEX_{86} .

Memòria del Projecte Fi de Carrera de Ciències Ambientals

Elena Peña Peñalosa

Tutor: Dr. Antoni Rosell-Melé

Bellaterra, Setembre de 2008

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	3
1.1. Mesurant el Canvi Climàtic	5
1.2. Reconstrucció de paleotemperatures	6
1.2.1. TEX ₈₆	7
1.2.2. MAAT	12
1.2.3. BIT	13
1.3. Objectius	14
1.4. Àrea d'estudi	15
1.4.1. Context oceanogràfic	15
1.4.2. Localització zona d'extracció	19
2. METODOLOGIA	21
2.1. Preparació de les mostres	25
2.1.1. Eliminació de l'aigua	25
2.1.2. Extracció de la matèria orgànica	25
2.1.3. Neteja de l'extracte i traspàs a vials	26
2.2. Anàlisi instrumental de les mostres	27
2.2.1. HPLC/APCI-MS	27
2.2.2. Integració dels cromatogrames	29
2.2.3. Determinació del rang lineal	30
2.2.4. Precisió i reproductibilitat	30
3. RESULTATS	33
3.1. TEX ₈₆	35
3.2. MAAT	36
3.3. BIT	37

4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS	41
4.1. Implicacions dels índex TEX_{86} , MAAT i BIT	43
4.2. Altres registres de temperatura pel Corrent de Benguela	46
4.2.1. Índex $U_{37}^{K'}$ en alquenones	46
4.2.2. Índex $\delta^{18}\text{O}$ en foraminífers bentònics	48
4.2.3. Índex de productivitat pel contingut de carboni orgànic	49
5. CONCLUSIONS	53
6. PRESSUPOST	57
7. PROGRAMACIÓ	61
8. ANNEXOS	65
A) Taula de resultats	67
B) Relació massa/càrrega dels GDGTs estudiats.	72
9. BIBLIOGRAFIA I REFERÈNCIES	75

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Mesurant el Canvi Climàtic

El comportament del clima durant els darrers segles i la contribució humana al conegut Canvi Climàtic han esdevingut en els últims temps uns dels debats protagonistes. De forma atribuïble a aquest canvi climàtic, els processos naturals s'intensifiquen desencadenant episodis estacionals de risc. Tot i les evidències existents de l'impacte que les emissions antropogèniques han tingut en l'acumulació de gasos d'efecte hivernacle i en l'escalfament global, $0.76 \pm 0.2^\circ\text{C}$ de 1850 a 2005 (IPCC, 2007), els esforços també se centren en determinar la magnitud del canvi climàtic natural. La comprensió d'ambdues aportacions, antropogènica i natural, es considera com l'única via per tal de poder establir models climàtics que permetin predir les tendències climàtiques futures.

Es parteix de la base que per tal de poder obtenir dades i informació de l'aport natural al canvi climàtic, s'han de poder estudiar les interrelacions entre els diferents sistemes terra, aigua i atmosfera. Si s'aconsegueixen determinar les lleis que regeixen els intercanvis d'energia i materials entre sistemes serà possible obtenir una aproximació al paper de la pròpia Terra en l'evolució del clima. Se sap que l'atmosfera i l'oceà actuen com a sistemes interdependents connectats a través de bucles de retroalimentació complexos de forma que els corrents oceànics es poden relacionar amb models de vent atmosfèric. D'aquesta manera, temperatures més o menys elevades tindrien una influència sobre les temperatures superficials dels oceans (SST) i, a la vegada, els oceans tindrien una funció reguladora sobre el clima degut al seu paper en l'intercanvi de calor per circulació oceànica i sobre el control del cicle de l'aigua i el règim de precipitacions (Thurman i Trujillo, 1999; Henderson, 2002).

En aquest sentit, resulta de gran interès i utilitat trobar dades sobre les SST passades a fi de poder desxifrar i reconstruir la història evolutiva dels sistemes naturals desenvolupant així models climàtics i de circulació oceànica. A fi de determinar les SST es pot recórrer a la mesura instrumental directa tot i que les dades recollides resultaran relativament modernes (com a màxim 200 anys d'antiguitat) cosa que pot limitar l'estudi d'una evolució a llarg termini i a gran escala geogràfica.

Per tal de poder desenvolupar models climàtics que es remuntin a escales de temps de milions d'anys enrere calen registres que permetin fer aproximacions a les temperatures del passat. Així, és indispensable la recollida de materials deposats i acumulats durant mil·lennis que proporcionin marcadors sensibles als canvis de temperatura per tal que puguin ser utilitzats com a *proxies* de temperatura. Aquestes *proxies* actuarien com a indicadors mesurables per a reconstruir de forma indirecta un o diversos paràmetres climàtics o ambientals no observables directament (Wefer *et al.*, 1999).

Aquest projecte se centra en l'ús d'una d'aquestes *proxies* de temperatura combinada amb d'altres índexs en la zona coneguda com el Corrent de Benguela de la costa oest del continent africà.

1.2. Reconstrucció de paleotemperatures

Existeixen diferents *proxies* geoquímiques que intenten aproximar-se a una reconstrucció acurada de les paleotemperatures marines. De forma general es podrien classificar en tècniques que fan ús de marcadors orgànics o inorgànics.

Entre els marcadors inorgànics es trobarien, els isòtops d'oxigen ($\delta^{18}\text{O}$), hidrogen o deuteri (**H**, **D**) atrapats tant en les capes de gel de l'Antàrtida o Groenlàndia com en les restes de coralls i closques de foraminífers. També s'estudien els foraminífers bentònics per tal de calcular ratios de **Mg/Ca** en carbonats basant-se en el principi que a mesura que augmenta la temperatura el Mg substitueix el Ca (Lea, 2003). Aquests comportaments termodinàmics s'estudien dins un període de temps en què es produeix la calcificació dels foraminífers bentònics i que depèn bàsicament de la temperatura.

Entre els marcadors de tipus orgànic o biomarcadors, la més estesa i la més utilitzada correspon a la $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$. Aquesta és una *proxy* bastant robusta que no requereix d'un coneixement previ sobre les característiques i composició de l'aigua marina, que no té gaires factors confusors i que pot ser analitzada amb una gran precisió (Herbert, 2003). Consisteix en l'anàlisi del nombre de dobles enllaços presents en les alquenones sintetitzades pel fitoplàncton i provinents de les algues haptòfites per tal de poder mesurar la temperatura de creixement. Tot i això aquesta *proxy* té el condicionant de no poder ser utilitzada en àrees tropicals o Oceans Polars degut, respectivament, a la

complicació de l'obtenció de SST pel fet d'arribar al límit de detecció d'alquenones triinsaturades per sobre dels 28°C i per la inexistència de cocolitofòrids productors d'alquenones.

Per tal de poder realitzar una anàlisi *multiproxy* Schoueten *et al.* 2002 va proposar un nou índex basat en biomarcadors. El TEX₈₆ (Tetraether index) ha estat utilitzat en aquest projecte i estudia la distribució d'un número de lípids presents en la membrana d'alguns organismes que es mostren sensibles a canvis en les temperatures de creixement.

És important remarcar que encara que ambdues *proxies* tinguin com a resultat una estimació de les temperatures marines superficials presenten diferències substancials. Aquest fet és degut a la diferent procedència dels biomarcadors respecte la columna d'aigua. L'índex U^{K'}₃₇ calcula les SST(°C) a partir de les alquenones sintetitzades per les algues haptòfites que viuen a la zona fòtica. Això ve a indicar que la senyal de temperatura correspon als primers metres de la columna d'aigua. L'índex TEX₈₆, en canvi, utilitza els lípids de membrana de les arquees que es troben en la capa mescla dels primers 100 metres i, per tant, la senyal correspon a aquests primers 100 metres de profunditat. Així, la senyal de les alquenones resulta ser més superficial que la del TEX₈₆ i probablement també més elevada que aquesta.

1.2.1. TEX₈₆

Aquest índex permet reconstruir temperatures superficials marines a partir del nombre d'anells ciclopentans presents al Glicerol Dialkil Glicerol Tetraèter o GDGTs. Aquests compostos GDGTs consisteixen en tetraèters formats per 86 àtoms de carboni i són lípids sintetitzats per l'acció de les arquees hipertermofíliques formant part de les seves membranes. Les arquees termofíliques corresponen a les anomenades crenarqueotes marines que a més de biosintetitzar els diferents tipus de GDGTs amb entre 0 i 3 anells ciclopentans (I-IV), també sintetitzen el GDGT crenarqueol que conté un anell ciclohexà a més dels 4 anells ciclopentans corresponents (V; Schoeten *et al.*, 2000; Sinninghe Damsté *et al.* 2002). D'altra banda també es sintetitzen petites quantitats de crenarqueol regio-isòmer (VI). La biosíntesi dels anells en els lípids de membrana d'arquees termofíliques està considerada de forma generalitzada com a un mecanisme

d'adaptació de la membrana front a canvis de temperatura (Schoueten *et al.* 2002; Wuchter *et al.* 2004).

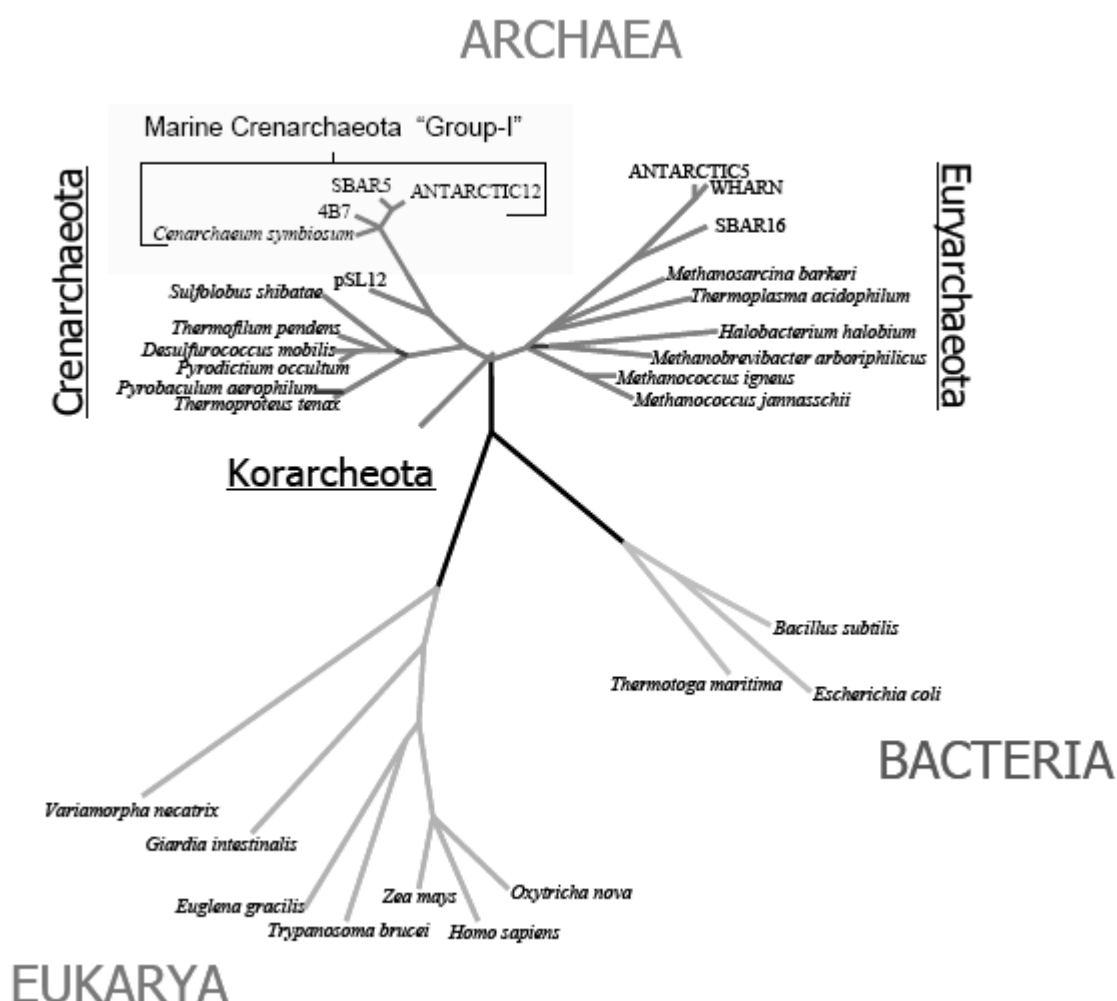


Figura 1.1: Arbre de la vida on es representen els tres dominis principals de la vida: Eucariotes i Procariotes dividit aquest últim entre Bacteris i Arquees. S'observa com el domini de les Arquees ha estat subdividit en tres grups: Crenarqueotes (inclou el Grup I de crenarqueotes marines), Euriarqueota i Korarqueota. Font: Huguet *et al.*, 2006.

Aquest nou índex s'ha mostrat útil per a reconstruir les temperatures superficials dels oceans i/o llacs gràcies a la diferent distribució de lípids presents en les membranes de les arquees. Generalment les crenarqueotes eren considerades organismes hipertermofílics que vivien en ambients amb temperatures $>60^{\circ}\text{C}$. Però altres crenarqueotes relacionades filogenèticament amb aquestes també s'han trobat en oceans i llacs amb ambients de temperatures predominants d'entre 0 i 30°C (Schoueten *et al.* 2002; Gliozzi *et al.*, 1983). Així, es va provar que les crenarqueotes d'aigües fredes sintetitzaven GDGTs similars als de les arquees termofíliques a excepció del GDGT crenarqueol. Aquest, com ja s'ha comentat, presenta la característica única de posseir un anell ciclohexà i, per tant, esdevé un indicador específic del crenarqueota "fred" i que

ahora s'entén com una adaptació als ambients freds on es desenvolupen. La funció principal del crenarqueol és la de prevenir l'empaquetament de la membrana a temperatures normals (25°C).

Així, mesurant les quantitats relatives de GDGTs presents en sediments marins, és possible reconstruir la temperatura del moment en què les crenarqueotes vivien i produïen les seves membranes.

En la figura següent es mostren les estructures dels diferents lípids que es poden trobar en les membranes de les crenarqueotes i que ens serveixen per a mesurar l'índex del TEX₈₆.

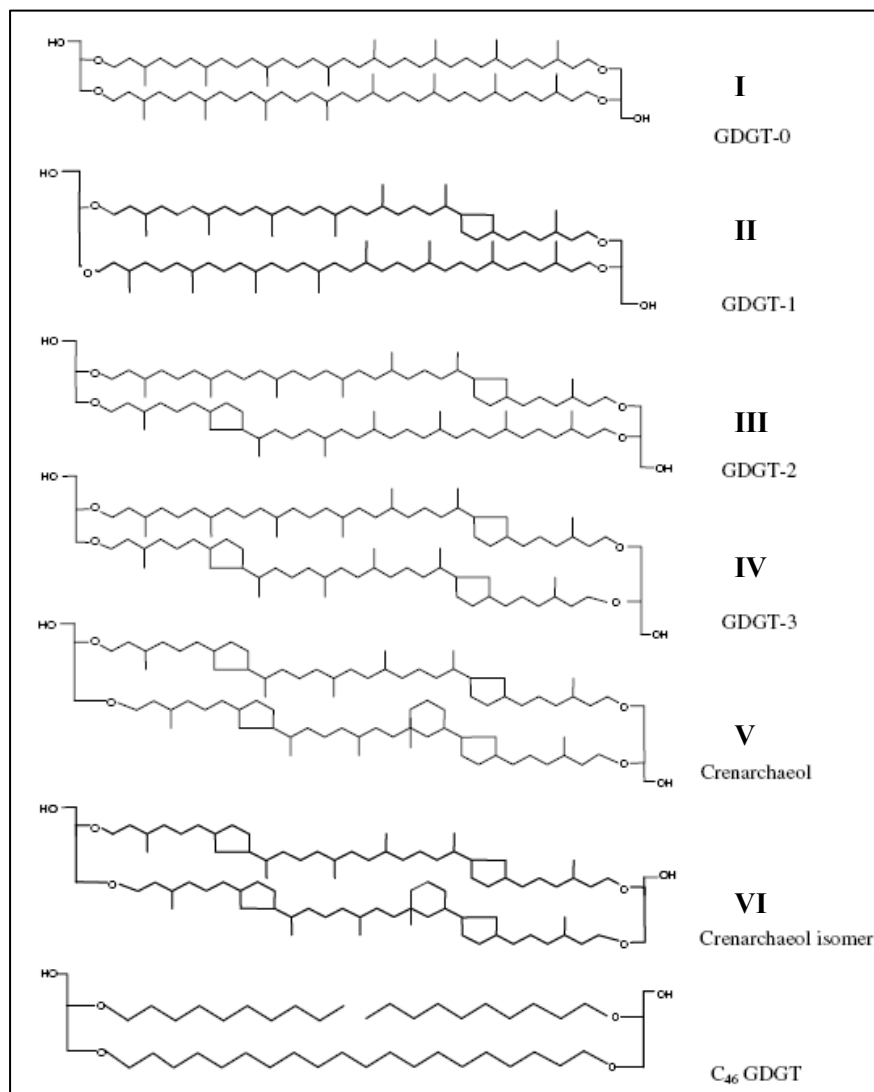


Figura 1.2: Representació de les estructures químiques dels diferents lípids GDGTs utilitzats en el càlcul de l'índex TEX₈₆. Font: (Huguet, 2006)

L'equació proposada per Schoueten et al, 2002, per tal de comparar diferents proporcions de GDGTs amb la SST mitjana anual obtinguda del WOD (World Ocean Database) es detalla a continuació:

$$TEX_{86} = \left(\frac{[III] + [IV] + [VI]}{[II] + [III] + [IV] + [VI]} \right)$$

La *proxy* del TEX_{86} va ser recalibrada al 2008 per Kim *et al.* 2007 testant diferents models de regressions lineals a partir de dades extretes de 287 mesures distribuïdes per tots els oceans del món.. El model de calibració lineal resultant amb millor correlació va ser:

$$SST = -10,78 + 56,2 \times TEX_{86} \quad r^2 = 0.935 \quad n = 223 \quad 0m$$

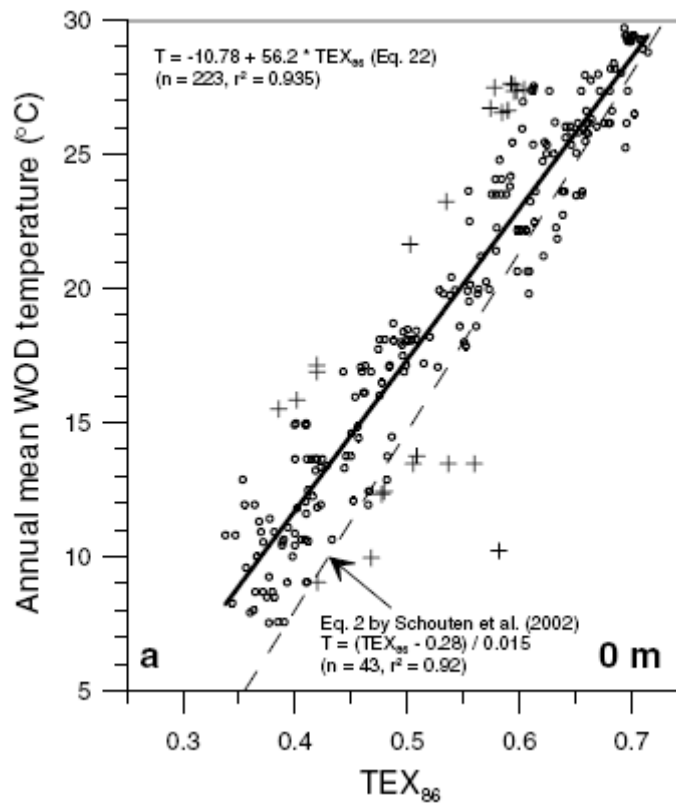


Figura 1.3: Representació dels resultats del model de calibració global per a sediments superficials en comparació amb el model descrit per Schoueten, 2002. Es mostra la recta de calibració per a la temperatura anual WOD (World Ocean Database) a 0 m de profunditat en funció dels valors per al TEX_{86} . Font: Kim *et al.*, 2008.

En la figura següent s'observen les diferències en els resultats de temperatura superficial marina si s'apliquen ambdues calibracions. S'evidencia un augment en el grau de les temperatures obtingudes utilitzant la nova calibració en relació a les obtingudes per Schoueten *et al.* 2002.

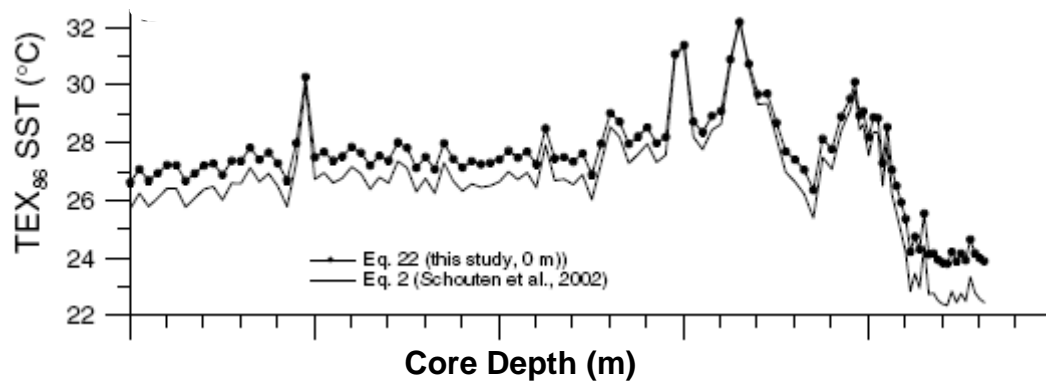


Figura 1.4: Representació gràfica dels resultats de SST (°C) per als sediments del Core NIOP905 obtinguts utilitzant l'índex TEX₈₆ segons la calibració de Schouten *et al.* 2002 Eq. (2) i la nova calibració lineal global Eq. (22). Font: Kim *et al.*, 2008.

Aquesta nova recta de calibració obtinguda, va evidenciar la no existència d'una diferència substancial del TEX₈₆ vs. SST si ens situem per sobre o per sota dels 20°C com discuten altres estudis anteriors (Eq.6, Table 1; Schoueten, 2003). No obstant, va mostrar la no linealitat i, per tant, la no aplicabilitat en els Oceans Polars on la temperatura és inferior a 5°C. Per sobre d'aquesta i fins als 30°C s'observa linealitat i es pot establir una relació entre els valors del TEX₈₆ i les temperatures de la capa mescla superficial tot i la possibilitat d'existir factors esbiaixants com la producció de crenarqueota a profunditats més grans i l'efecte de l'estacionalitat.

1.2.3. BIT

L'índex BIT (Branched and Isoprenoid Tetraether) intenta donar una estimació de la quantitat relativa de carboni orgànic d'aport terrestre en sediments oceànics, costaners i de llac. Es basa en el càlcul de l'abundància relativa dels GDGTs representatius d'ambients terrestres i marins que corresponen respectivament als GDGTs ramificats i al GDGT crenarqueol. Aquesta informació resulta molt útil per tal de minimitzar la interferència produïda per GDGTs terrestres en els resultats d'índexs com el TEX₈₆ que utilitza exclusivament GDGTs marins produïts *in situ* per a l'estimació de les SST (°C).

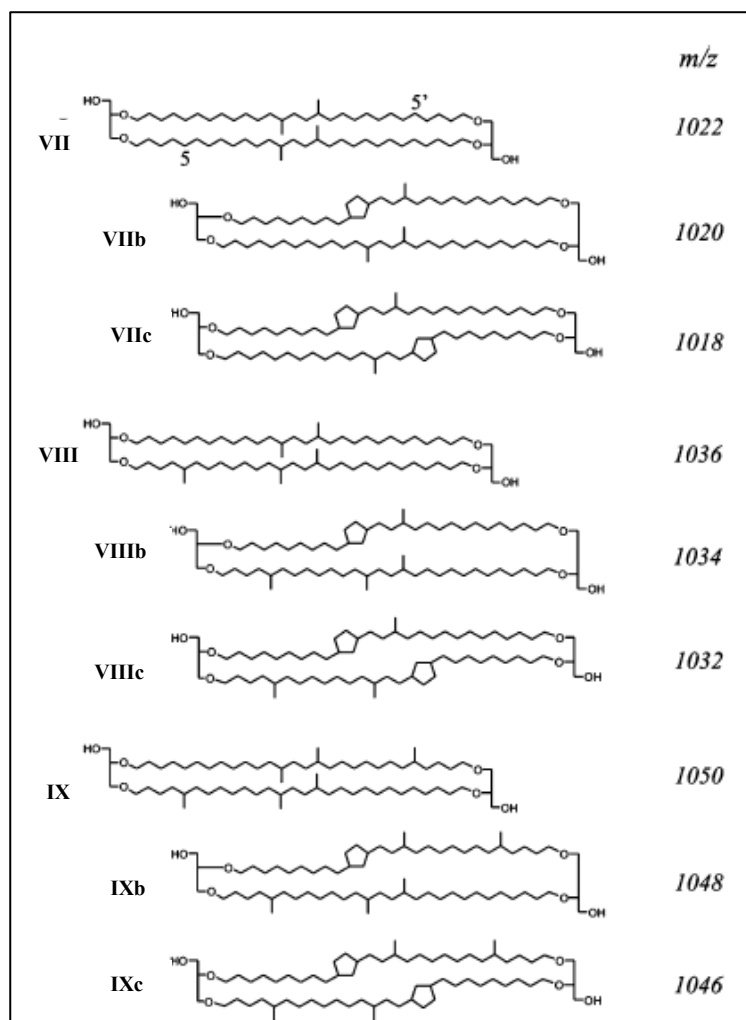


Figura 1.5: Estructures químiques dels diferents GDGTs utilitzats per calcular l'índex BIT, MAAT i CBT. Font: Weijers *et al.* 2006

Els resultats del BIT s'obtenen en aplicar l'equació que relaciona l'abundància de matèria orgànica terrestre respecte la d'origen marí (Hopmans *et al.* 2004):

$$BIT = \frac{[VII + VIII + IX]}{[VII + VIII + IX] + [V]}$$

Els resultats es troben dins un rang que va de 0 a 1. El 0 correspondria a l'absència de GDGTs ramificats i, per tant, a la producció *in situ* dels GDGTs presents en els sediments. En canvi, valors propers a 1 indicarien que una gran proporció dels GDGTs presents són de tipus ramificat d'origen terrestre. Gràcies a aquestes estimacions resulta possible establir teories sobre els factors causants dels períodes amb règims d'erosió màxima de materials continentals i de transport fluvial i/o eòlic dels sediments vers els oceans o els llacs.

1.2.2. MAAT

Els GDGTs ramificats produïts per un grup de bacteris anaeròbics encara desconeguts es distribueixen al llarg dels sediments proporcionant una *proxy* vàlida per tal de revelar canvis climàtics produïts en el passat.

L'índex MAAT (Mean Annual Air Temperature) calcula les temperatures anuals mitjanes superficials de l'aire com a *proxy* de la temperatura del sòl. Se serveix de dues ratios, CBT i MBT, que descriuen respectivament el grau de ciclació i metilació dels GDGTs ramificats. Tal i com es mostra en l'equació següent, l'índex MBT s'obté pel grau de metilació en la posició C-5 C-5' dels GDGTs ramificats (Weijers *et al.* 2006):

$$MBT = \frac{[VII + VIIb + VIIc]}{[VII + VIIb + VIIc] + [VIII + VIIIb + VIIfc] + [IX + IXb + IXc]}$$

D'altra banda, el CBT (Cyclisation Ratio of Branched Tetraethers) calcula la raó de ciclació tal i com es mostra en l'equació següent (Weijers *et al.* 2006):

$$CBT = -\log\left(\frac{[VIIb] + [VIIIb]}{[VII] + [VIII]}\right)$$

La combinació d'ambdues ratios i del pH dóna lloc a una calibració amb una bona correlació que possibilita la reconstrucció tant del pH del sòl com de les temperatures anuals en base a la distribució en els arxius sedimentaris dels lípids de membrana GDGTs ramificats. La recta de calibració que relaciona les dues ratios i l'índex MAAT és la que segueix (Weijers *et al.* 2006):

$$MBT = 0.122 + 0.187 \times CBT + 0.020 \times MAT \quad (R^2 = 0.77)$$

1.2. Objectius

Donat que cada cop més i en més àmbits resulta necessària la reconstrucció dels processos que van tenir lloc en el passat per tal de poder entendre i predir els esdeveniments que tenen lloc en temps actuals, científics de tot el món han intentat fer aproximacions sobre les característiques i condicions d'èpoques remotes. Per fer-ho s'han servit de *proxies* presents en sediments i restes d'organismes que permetin establir correlacions de temperatura i/o distribucions espacials. En aquest estudi s'ha desenvolupat una d'aquestes *proxies* utilitzant l'índex TEX₈₆ que se serveix de lípids GDGTs continguts en sediments oceànics. Així, els principals objectius d'aquest projecte seran:

- Posar a punt el protocol en l'anàlisi de lípids GDGTs i determinar la viabilitat de l'aplicació d'aquesta nova *proxy* com a índex per mesurar les temperatures superficials marines.
- Reconstruir les SST a partir de l'índex TEX₈₆ així com les temperatures de l'aire a nivell terrestre utilitzant l'índex MAAT a partir de mostres de sediments oceànics del Corrent de Benguela, Namíbia.
- Comparar ambdós índexs amb altres *proxies* per tal d'establir hipòtesis que justifiquin els resultats trobats i/o comprovar si hi ha coincidències amb altres estudis.
- Conèixer la tendència general de les temperatures en els darrers dos milions d'anys per tal de poder-la comparar amb les tendències establertes en altres reconstruccions a escala global.

El Corrent de Benguela té el seu origen en l'ascens d'aigües fredes procedents del fons abisal de l'Atlàntic Sud de manera que constitueix un braç de la coneguda Corrent Circumpolar Antàrtica i que es veu representada en la figura següent.

Figura 1.7: Esquema representatiu del Corrent Circumpolar Antàrtic i de la formació del braç corresponent a al Corrent de Benguela que es desplaça al Nord vorejant les costes de sudàfrica. Font: Departamento de Geociencias de la Universidad de Concepción, Chile.



El procés d'aflorament es veu iniciat per l'estrès friccional del vent equatorial a la superfície de l'oceà conjuntament amb l'efecte de la rotació de la Terra. Els vents prevalents del Sud i el Sud-oest que bufen en direcció Nord es veuen desviats per la força de Coriolis i, mitjançant el transport d'Ekman, impulsen les aigües superficials mar endins lluny del litoral (Brown *et al.*, 1989; Smith, 1992). Aquest fenomen es pot observar en la figura següent que mostra el procés d'aflorament.

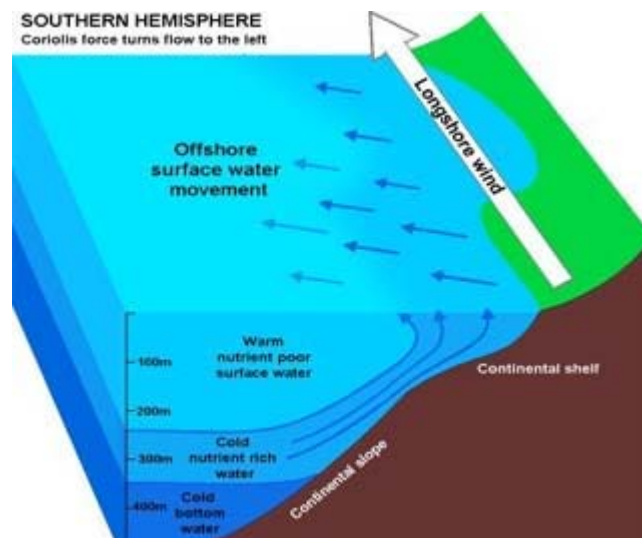
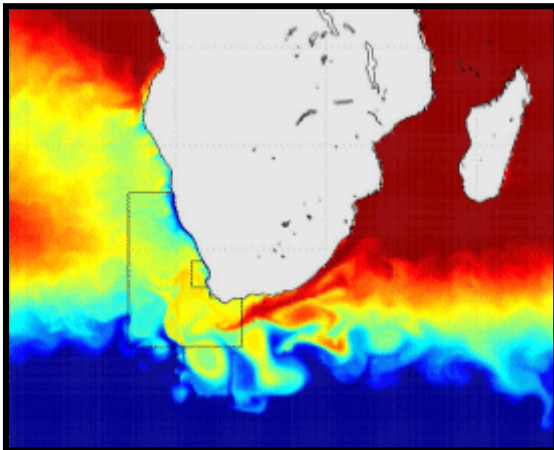


Figura 1.8: Esquema representatiu del sistema d'*upwelling* que es dona a les costes de sudàfrica indicant els vectors de moviment de masses d'aigua i aire. Font: Web de publicacions de la NOAA.

Com a conseqüència, altres masses d'aigua oceànica a gran profunditat (>200m) reemplacen les aigües superficials desplaçades i provoquen l'*upwelling* o ascens d'aigua a una temperatura inferior, amb una relativa baixa salinitat i una alta concentració de plàncton (Hart i Currie, 1960; Shannon, 1985; Lutjeharms i Stockton, 1987). Aquest fet es deu a que l'aigua a grans profunditats és incapaç de rebre la llum solar i provoca processos de descomposició i mineralització del material orgànic en substàncies nutritives i constituents de l'activitat de bacteris i fongs. Típicament aquesta aigua profunda té concentracions molt més grans de nitrats, fosfats i silicats que són clau per a sostenir la producció biològica.

Quan aquestes masses d'aigua freda ascendeixen i entren en contacte directe amb la llum solar, es comencen a produir processos fotosintètics. La llum és utilitzada pel fitoplàncton per convertir l'energia que arriba del sol, en presència de nutrients, en biomassa que representarà la base per al creixement d'altres organismes superiors.

Així el fenomen d'aflorament desencadena augments en la productivitat de la zona costera de Namíbia que paradoxalment es caracteritza per constituir un dels deserts més àrids del món amb escasses precipitacions, boires freqüents i temperatures baixes en el litoral.



Els sistemes d'*upwelling* al límit oriental tenen la característica de modular el clima de les costes adjacents restringint la quantitat d'aigua evaporada disponible per produir precipitacions a la costa dels continents.

Figura 1.9: Mapa tèrmic que representa les temperatures superficials de les masses oceàniques que envolten el continent africà. S'observa com la costa occidental del continent es caracteritza per presentar temperatures fredes dins un patró de temperatures molt més càlides. Com més intens és el color més fortament està actuant el procés d'*upwelling*. Font: Pierrick Penven, IRD (*L'Institut de Recherche pour le développement*)

El Corrent de Benguela s'extén per una franja d'uns 180km paral·lela a la marge oest del continent sud-africà. Aquest, flueix en direcció Nord fins que la seva circulació es veu impedita per la dorsal oceànica de Walvis, que s'estén cap al sud-oest des del cap Fria, Namíbia, i s'uneix al Corrent Atlàntic Sudequatorial que es mou en direcció oest en l'Hemisferi Sud. Aquest desviament es mostra a la figura següent i succeeix aproximadament als 20°S on les masses d'aigua freda que formen el Corrent de Benguela troben altres masses d'aigua tropicals i, per tant, més calentes que es mouen en direcció Sud.

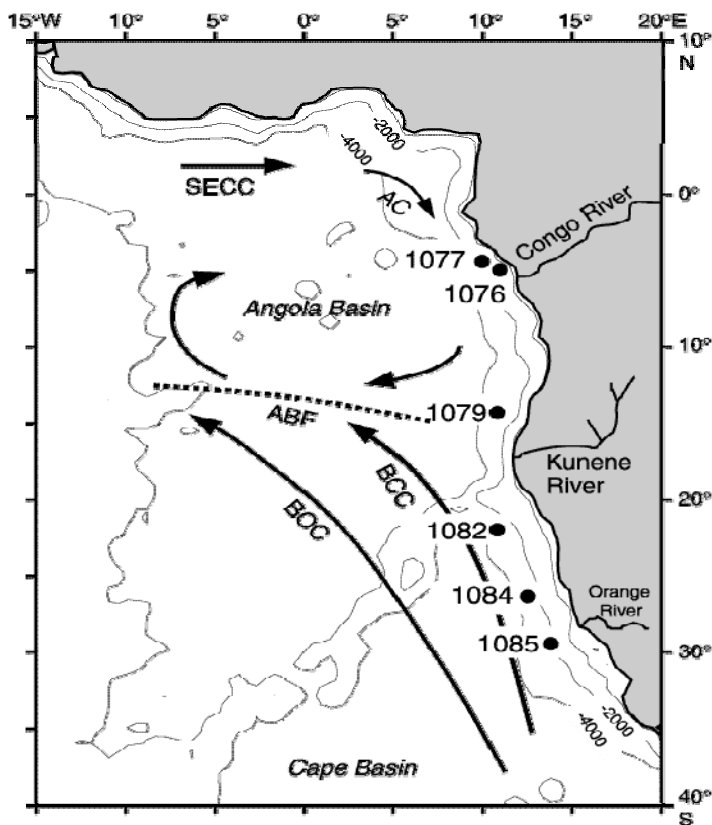


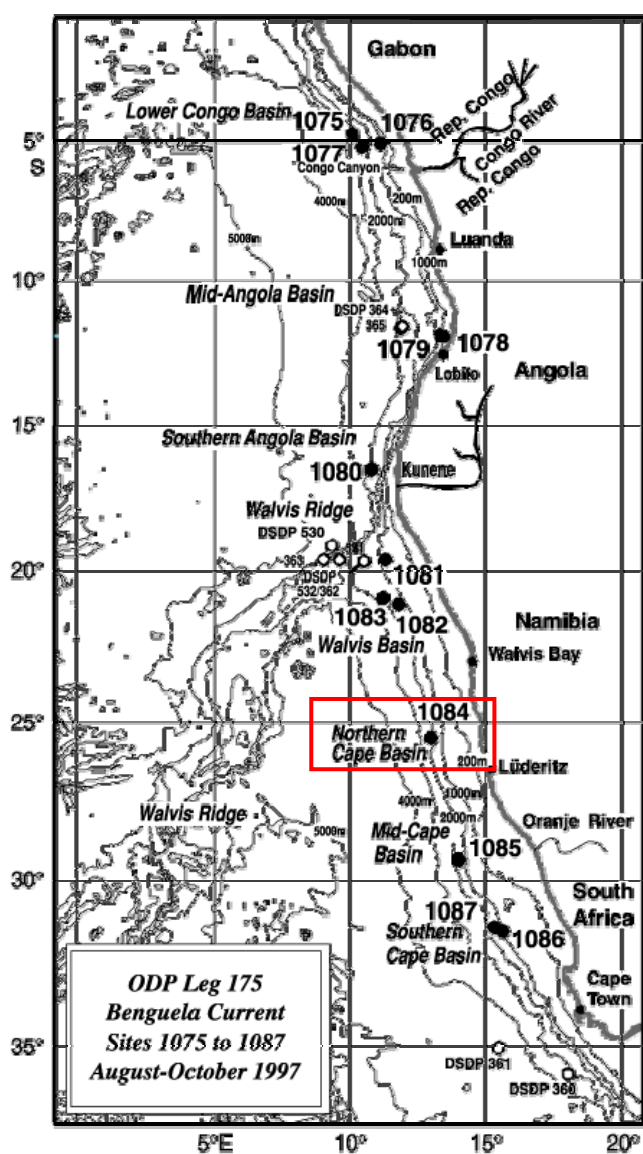
Figura 1.10: Ubicació dels punts d'extracció de sediments i representació general de la hidrografia superficial de la zona amb els corrents que hi tenen lloc (Wefer, Berger, Richter, et al., 1998). SECC= Corrent contrària Sud Equatorial, AC= Corrent d'Angola, ABF= Front Angola-Benguela, BCC= Corrent Costera de Benguela, BOC= Corrent Oceànica de Benguela. Font: *Ocean Drilling Programme Publications*.

L'evolució del clima de l'hemisferi nord, i en particular el d'Europa del nord, està lligat a l'intercanvi de calor que té lloc entre l'Atlàntic Sud i els Oceans de l'Atlàntic Nord. El Corrent de Benguela és una connexió entre les aigües al nord del front polar a l'Atlàntic Sud i els corrents Equatorials de l'Atlàntic.

Els moviments cap al nord i cap al sud del front polar del Sud de l'Oceà contrauen o expandeixen, respectivament, l'intercanvi de calor entre l'Oceà Índic i l'Atlàntic Sud (McIntyre *et al.*, 1989) i, pel que sembla, aquest intercanvi té un impacte dràstic sobre el balanç de calor del corrent de Benguela i sobre el balanç de l'Oceà Atlàntic sencer.

Tals variacions en les transferències de calor haurien de mostrar-se com a canvis en el curs i intensitat dels corrents així com en els règims de productivitat. A més aquests canvis haurien de quedar registrats en els sediments que s'acumulen al llarg de la marge sud-oest africana. Considerant les teories existents sobre el canvi de l'eix i intensitat del corrent de Benguela durant els darrers 15 Ma i sobre les fluctuacions de la productivitat amb els cicles glacials/interglacials, una confirmació d'aquestes teories seria molt necessària.

1.3.2. Localització de la zona d'extracció



El testimoni estudiat és l'identificat com ODP 175-1084 i la seva ubicació respon a les coordenades 25,31°S i 13,2°E. El Leg 175 ocupa 13 sites que es distribueixen al llarg de les costes del Congo, Angola, Namíbia i Sudàfrica. D'aquests 13 sites, 7 es situen agrupats en el sistema d'aflorament de Benguela formant 3 àrees discretes d'estudi al llarg d'un transecte latitudinal d'entre 18°S i 32°S. Aquestes àrees d'estudi són: la *Walvis Ridge/Bay*, la *Northern Cape Basin* i la *Mid-/Southern Cape Basins*.

Figura 1.11: Mapa d'identificació dels punts d'extracció de sediments marins per a Leg 175. En vermell s'ha senyalitzat la zona d'interès per a aquest estudi. Font: *Ocean Drilling Programme publications*.

El testimoni en qüestió es troba localitzat en una zona d'alta productivitat fitoplanctònica d'aproximadament $180\text{g}^\circ\text{C}/\text{m}^2\text{yr}$ que es manté al llarg de tot l'any. Aquesta ubicació correspon a la Northern Cape Basin on la profunditat d'extracció és d'aproximadament 1992m i que es troba pròxima a la cèl·lula d'aflorament de Lüderitz, considerada una de les més actives dins el sistema d'aflorament de Benguela.

Els sistemes costaners d'aflorament proporcionen ambients rics en biomarcadors a causa de l'elevada productivitat primària de la zona fòtica, cosa que causa una alta taxa de sedimentació de material ric en matèria orgànica (Wefer, Berger, Richter *et al.*, 1998).

Existeix un transport net de calor en direcció a l'equador que es produeix pel transport de masses d'aigua calenta procedents tant de l'Oceà Índic a través del corrent d'Agulhas, com del Corrent d'Angola. Els corrents es poden observar en la figura següent:

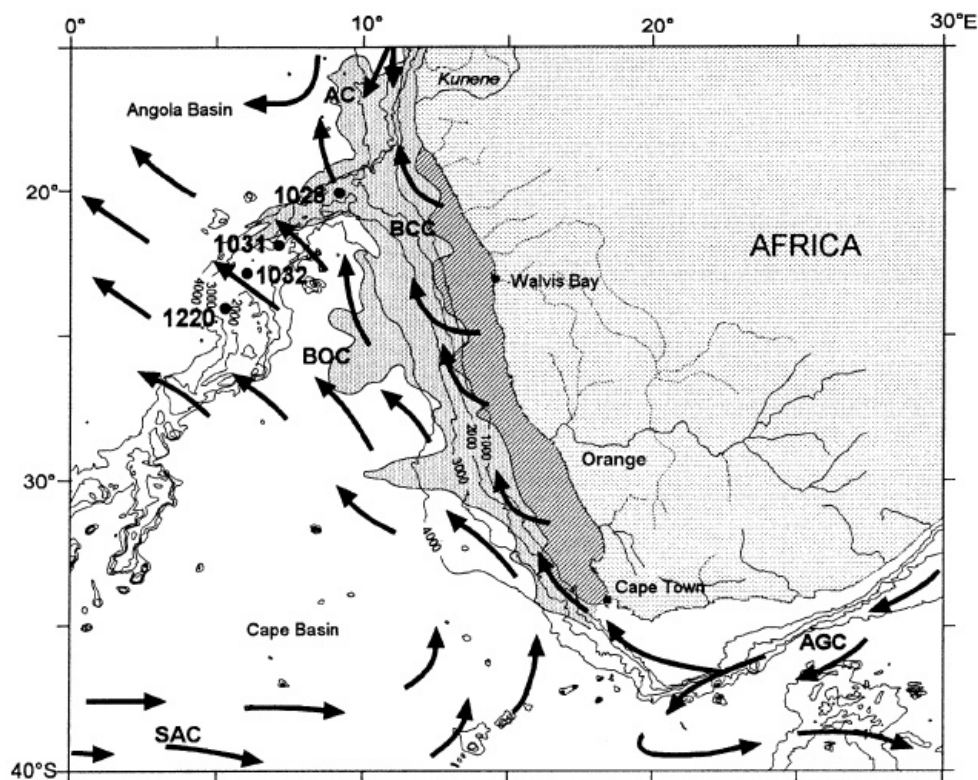


Figura 1.12: Principals regions d'aflorament de Sud-Àfrica durant l'hivern a l'hemisferi sud. Es representa amb color gris fosc l'àrea corresponent al Corrent de Benguela Costaner (BCC) i amb gris clar l'àrea corresponent a la zona de mescla entre el BCC i el BOC (Corrent de Benguela Oceànic). AC: Corrent d'Angola; SAC : Corrent Atlàntic Sud ; AGC : Corrent d'Agulhas. Els testimonis marcats corresponen a les zones d'extracció del departament de geociències de Bremen. Font: *Oceana Drilling Programme publications*.

2. METODOLOGIA

2. METODOLOGIA

Les mostres de sediment analitzades es troben dins un interval que va dels 90.000 als 2 milions d'anys aproximadament. Del total de mostres rebudes s'han escollit 60 amb una resolució aproximada de 33.000 anys. Les mostres han estat sotmeses a un pretractament i a una posterior anàlisi per separació, identificació i quantificació dels lípids d'interès, els GDGTs. L'aparatura utilitzada consta d'un sistema HPLC acoblat a un espectròmetre de masses que ens permet identificar per relació massa-càrrega els diferents compostos separats al cromatògraf.

Quant al material de laboratori utilitzat, se segueix un protocol de neteja i acondicionament específic. El material de vidre reutilitzable se submergeix en HNO_3 1% durant 24 hores, s'esclareix amb aigua destil·lada i seguidament passa a una cubeta de Biosel al 2% (detergent sense fosfats). D'aquí, el material volumètric s'acondiciona amb acetona i es guarda amb paper d'alumini. La resta de material passa a l'estufa on s'esclafa a 105°C .

A l'hora d'utilitzar el material necessari, també se segueix un procés, en aquest cas de combustió de la matèria orgànica present. El material és embolicat en paper d'alumini i introduït a la mufla a 450°C durant un mínim de 6 hores.

A continuació es mostra un resum dels dissolvents, reactius i instrumentació utilitzada en la preparació i anàlisi de mostres:

Taula 2.1: Relació de dissolvents i reactius utilitzats. *Font: Elaboració pròpia.*

Nom del producte	Característiques	Proveïdor
Diclorometà (DCM)	Suprasolv GC	Merck KgaA, Alemanya
Metanol (MeOH)		Merck KgaA, Alemanya
Hexà	Suprasolv GC	Merck KgaA, Alemanya
	Lichrosolv HPLC	
Àcid nítric (HNO_3)		Merck KgaA, Alemanya
Propanol	Suprasolv GC	Merck KgaA, Alemanya
	Lichrosolv HPLC	
Biosel 2%	Neteja material	Merck KgaA, Alemanya

Taula 2.2: Relació d'instrumentació de laboratori utilitzada. *Font: Elaboració pròpia.*

Instrumentació	Nom de l'instrument
Liofilitzadora	Cryodos (Telstar)
Ultrasons	
Centrífuga	Rotofix 32 (Zettich Zentrifugen)
Concentrador per buit rotatori	Speedvac® Concentrator SPD 111V (ThermoSavant)
Assecador per nitrogen amb bomba d'aigua	
HPLC/APCI-MS	HPLC 1100 d'Agilent
	Espectrofotòmetre de masses: Esquire 3000 de Bruker
	Daltonics

En l'esquema següent es presenta el protocol estratificat seguit al laboratori amb les característiques destacables de cada fase:

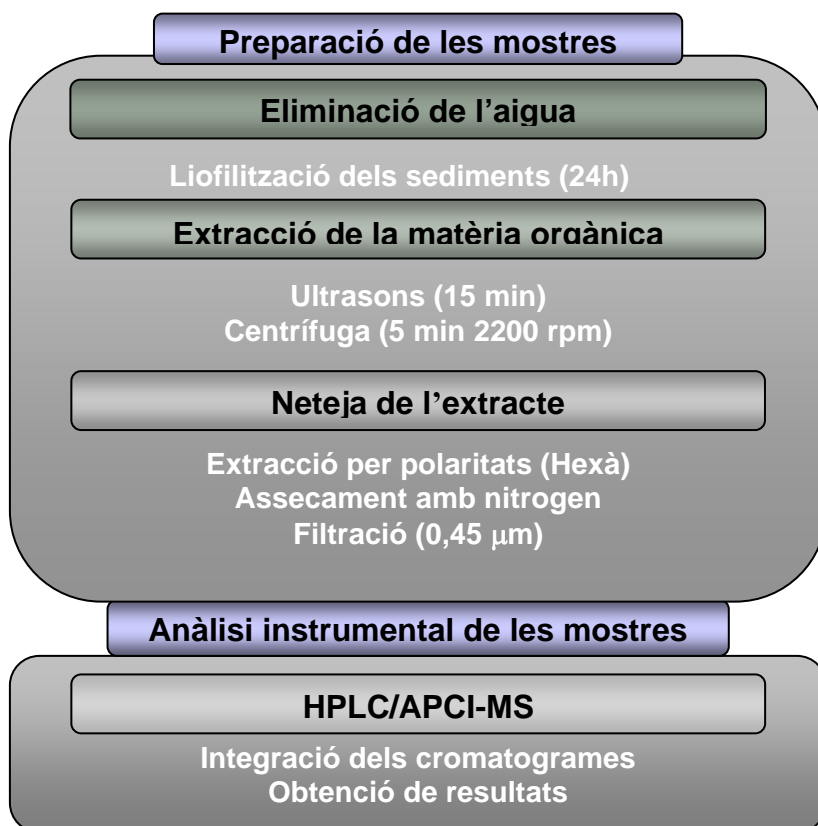


Figura 2.1: Esquema general del protocol seguit. *Font: Elaboració pròpia.*

2.1. Preparació de la mostra

2.1.1. Eliminació de l'aigua

Es disposa de mostres ultracongelades que han de passar per un procés de liofilització de 24 hores per tal de poder ser tractades. Per fer-ho s'utilitza l'equip de liofilització Cryodos (Telstar), que mitjançant una bomba de buit, sublima les molècules d'aigua. A continuació les mostres seques es trituren per aconseguir la seva homogeneïtzació.

Aquest mètode d'asseccament és molt més eficient que altres com podria ser l'asseccament amb estufa, ja que manté intactes les propietats de la mostra, així com el contingut en matèria orgànica original al no haver-hi combustió de compostos volàtils.

2.1.2. Extracció de la matèria orgànica

Per a aconseguir l'extracció de la matèria orgànica continguda en el sediment es pesen 0,20g aproximadament de cada mostra en tubs d'assaig Pyrex i s'afegeixen 5ml de barreja d'extracció DCM:MeOH en proporció 3:1. Els tubs s'introdueixen en un bany d'ultrasons durant 15 minuts per afavorir la dissolució de la matèria orgànica en la solució aquosa.

A continuació es traslladen els tubs a la centrifugadora Rotofix 32 (Zettich Zentrifugen) per separar la fase sòlida i evitar que partícules en suspensió interfereixin en etapes posteriors del procés. La centrifugació es realitza a 2200 revolucions per minut durant 5 minuts. El sobrenedant resultant es traspassa a nous tubs per decantació i amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur de material Pyrex.

D'altra banda, els tubs centrifugats que contenen els sòlids sedimentats es tornen a omplir per segona vegada amb 5ml més de dissolvent DCM:MeOH (3:1) i es torna a realitzar el mateix procediment. Aquest pas es repeteix una tercera vegada.

2.1.3. Neteja de l'extracte

Les mostres s'evaporen utilitzant el concentrador de buit rotatori Speedvac® Concentrator SPD 111V (ThermoSavant) de manera que s'elimina la fracció líquida corresponent a la barreja d'extracció utilitzada en la fase anterior i es concentren les substàncies d'interès.

La disminució de la pressió, com a conseqüència de la producció de buit, fa que s'evapori el dissolvent de forma ràpida i assequi els compostos presents en les mostres contra les parets del tub sense patir pèrdua de compostos orgànics. El dissolvent vaporitzat queda atrapat en una trampa de fred on es condensa i es recull.

Aprofitant les diferències de polaritat dels compostos presents en la mostra assecada es realitza una extracció líquid-líquid en columna utilitzant com a dissolvent apolar l'Hexà:DCM en proporció 9:1 i com a dissolvent polar el DCM:MeOH en proporció 1:1. La separació de l'extracte assecat en fraccions apolars i polars és important a l'hora de separar i concentrar els compostos d'interès. Els lípids GDGTs es dissolen i recullen en la fracció polar i d'aquesta manera se separen de la resta de compostos orgànics presents en la mostra.

El muntatge de les columnes consisteix en pipetes Pasteur de 230 mm a les quals se'ls hi ha introduït una quantitat de llana de vidre prèviament muflada i que es fixa al coll de la pipeta. Aquesta, actua com a suport per l'òxid d'alumini en pols que ha estat muflat i deshumidificat abans de ser introduït a la columna i que actua com a medi de retenció dels compostos polars que arriben amb una primera neteja dels tubs de mostra amb dissolvent apolar. En el moment en què es comença a afegir la dissolució polar aquests es redissolen i es recullen en un nou tub.

A continuació s'assequen els tubs en el Speedvac® Concentrator SPD 111V (ThermoSavant) fent evaporar el dissolvent. Les mostres es tornen a dissoldre en 2 ml de dissolvent polar DCM:MeOH (1:1) tot introduint el líquid resultant en vials que es tanquen hermèticament.

Per tal de preparar les mostres per a la injecció al cromatògraf de líquids HPLC, els vials es col·loquen en un assecador per nitrogen que evapora el dissolvent utilitzat fins a aquest punt de la gamma Suprasolv, adient per a cromatografia de gasos.

Les mostres seques, es redissolen en 200µl d'una solució Hexà:*n*-propanol en proporció 99:1 i adient per a separacions amb HPLC. Això es fa amb l'ajuda d'una xeringa i d'un vòrtex per tal d'accelerar la dissolució dels compostos. Amb una xeringa desmuntable i un filtre adherit de poliflurorur de vinilidè (PVDF) de 0,45µm es filtra la mostra en un nou vial amb insert. Finalment, es tanquen hermèticament.

2.2. Anàlisi instrumental de les mostres

2.2.1. HPLC/APCI-MS

L'anàlisi dels extractes de sediments es realitza al Servei d'Anàlisi Química ubicat a la Universitat Autònoma de Barcelona. S'utilitza un HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 1100 d'Agilent acoblat a un espectrofotòmetre de masses Esquire 3000 de Bruker Daltonics equipat amb una font APCI (Atmospheric Preassure Chemical Ionization). Es treballa amb la columna especificada a la Taula 2.3 i un filtre precolumna de 0.5µm que es mantenen a una temperatura constant de 30°C.

Adicionalment es programa un gradient de fase mòbil apolar per a la correcta elució dels compostos sent el temps d'elució total de 30 minuts. Durant els primers 4 minuts es programa un flux de 0.3ml/min de fase mòbil en proporció hexà:*n*-propanol 98.5:1.5 i la pressió es manté a 59 bar. En aquest període els GDGTs presents en l'extracte se separen per afinitat amb la fase estacionària polar i elueixen cap al espectrofotòmetre de masses.

A continuació i durant els següents 9 minuts la pressió es fa augmentar fins als 125bar amb un flux de fase mòbil constant i una proporció hexà:*n*-propanol de 95:5. Durant els següents 6 minuts es torna a augmentar la proporció de propanol fins a 90:10 i es manté el mateix flux. Degut a l'augment de la polaritat de la fase mòbil, com a resultat de l'augment de la proporció de propanol, es produeix un rentat dels compostos que puguin haver quedat retinguts en la columna i que podrien eluir a posteriori interferint en els

resultats d'altres extractes. A partir del minut 20 fins al 30 es restableixen les condicions inicials per poder tornar a injectar una nova mostra.

Taula 2.3: Resum dels paràmetres cromatogràfics utilitzats en l'anàlisi. *Font: Elaboració pròpia.*

Paràmetres	Característiques			
Columna	CN Prevail (15cm x 2.1mm x 3µm)			
Fase mòbil	Filtre Precolumna de 0.5µm			
Volum d'injecció (µl)	A: Hexà i B: <i>n</i> -propanol			
Tª forn de columna	Variable segons la mostra (2, 5, 10 o 20)			
Gradient de Treball CN Prevail	<i>Minut</i>	<i>ml/min</i>	<i>% A</i>	<i>%B</i>
	0	0.3	98.5	1.5
	4	0.3	98.5	1.5
	13	0.3	95	5
	14	0.3	90	10
	19	0.3	90	10
	20	0.3	98.5	1.5
	30	0.3	98.5	1.5

El sistema HPLC separa i concentra els compostos que passen per la columna per diferència de polaritats amb la fase estacionària. El sistema APCI és responsable de la vaporització i ionització del líquid provinent de l'HPLC. Abans d'entrar al MS, l'acció d'un nebulitzador pneumàtic escalfat a 150°C converteix el líquid en esprai que és transportat fins a la cambra de desolvatació on s'insolubilitzen les molècules d'interès del líquid portador. Quan arriba a la regió de la corona, una descàrrega fa que les molècules s'ionitzin a pressió atmosfèrica. Arrel d'una combinació de col·lisions i reaccions de bescanvi de càrrega entre el solvent i les molècules es forma el reactiu gasós plasma. Com a resultat s'obté la ionització de l'analit en la forma de MH^+ o $(M-H)^+$. Gràcies a l'aplicació d'un voltatge, els ions es veuen forçats a travessar l'analitzador mentre que d'altres molècules es veuen frenades per l'aplicació d'un corrent de gas N_2 .

L'analitzador és en aquest cas el MS que accelera els ions que surten de l'APCI i els atrapa en una trampa controlada per una radio-freqüència aplicada en un elèctrode circular i un potencial aplicat en dos elèctrodes (*end-cap*). En el moment en que algun dels paràmetres canvia, les trajectòries que descriuen els ions atrapats canvia (degut a la seva raó massa-càrrega) i són expulsats de la trampa cap al detector. D'aquesta manera podem fer un escombrat de tots els ions presents en la mostra com també podem determinar un interval de treball i determinar-ne tots els ions presents.

2.2.2. Integració dels cromatogrames

Els senyals que s'obtenen en el detector són traduïts en cromatogrames que representen la intensitat de senyal de l'ió majoritari en funció del temps. A partir d'aquests resultats els pics han de ser integrats per tal de conèixer valors quantitatius d'aquests i poder-ne calcular els índexs descrits al subcapítol 1.2. A continuació es mostra el cromatograma per a les mostres de ODP175-1084 on s'identifiquen els diferents pics corresponent als GDGTs d'interès per al càlcul del TEX_{86} .

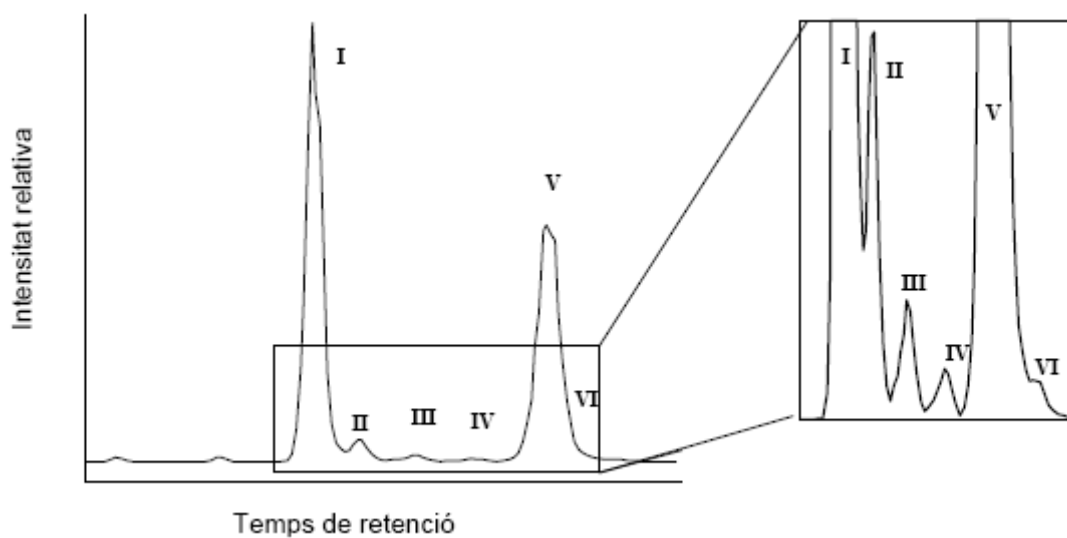


Figura 2.2: Cromatograma per a les mostres de ODP 175-1084 on es mostren els pics corresponents als GDGTs necessaris per al càlcul de l'índex TEX_{86} . La numeració correspon a la expressada en l'apartat 1.2.1 i recollida en l'annex B.

2.2.3. Determinació del rang lineal

La determinació del rang lineal de resposta de l'aparell front a diverses concentracions d'analít és necessària per tal d'establir un interval de linealitat on les mesures de les mostres injectades puguin ser interpolades. Per fer-ho ha estat necessària la injecció de diversos patrons de GDGT-0 (1302) utilitzat com a estàndard i s'han hagut d'integrar els pics de cada compost per tal d'obtenir l'àrea d'aquests.

Al gràfic següent es mostra la recta de calibrat per al GDGT-0 en un interval de linealitat que va de 0 a 1020 ppb i un volum d'injecció de 10 µl. El número de mostres injectades va ser de set i tres de les quals van haver de ser desestimades per allunyar-se de la linealitat.

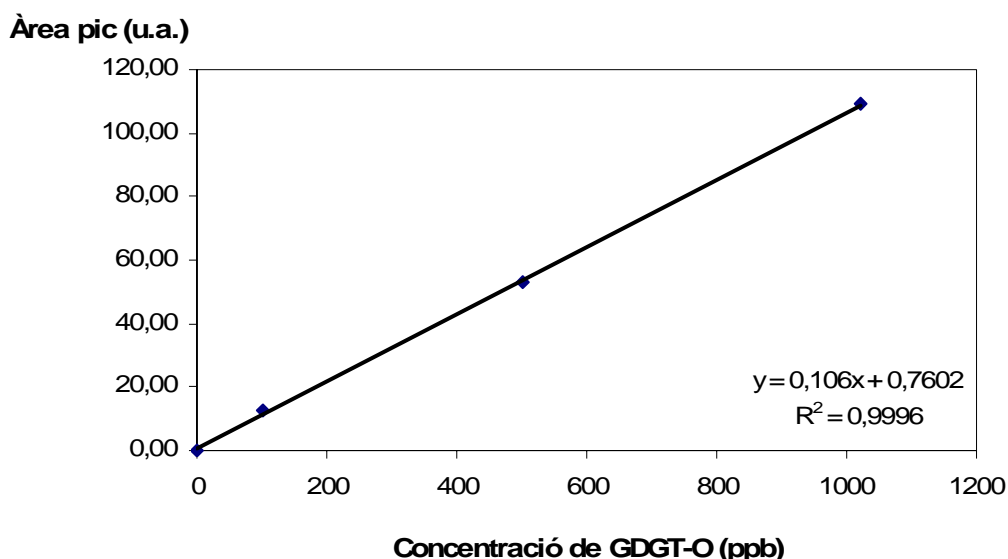


Figura 2.3: Recta de calibrat per a 4 dels 7 patrons de GDGT-0 estàndard injectats en un sistema HPLC/APCI-MS. L'interval de concentracions que conformen el rang lineal va de 0 a 1020 ppb i el volum d'injecció és de 10 µl. *Font: Elaboració pròpia.*

2.2.4. Precisió i reproductibilitat

La precisió o repetibilitat de la mesura ha estat calculada a partir dels valors obtinguts en tres injeccions consecutives d'una mateixa mostra de sediments del llac Banyoles. La manipulació de les mostres així com les condicions de laboratori i de treball dels instruments utilitzats han estat en els tres casos les mateixes, donant com a resultat una precisió de 0,007 pel TEX₈₆ (DER 1,1%) que es tradueix en una diferència de SST igual a 0,36°C i, d'altra banda, una precisió de 0,002 pel BIT (DER 0,3%).

La reproductibilitat de l'anàlisi ha estat mesurada a partir dels valors obtinguts a partir de tres injeccions de la mateixa mostra en instants diferents i sota condicions possiblement canviants. La reproductibilitat per al TEX_{86} ha estat de 0,008 (DER 1,7%) que equival a una diferència de 0,45°C i per al BIT ha estat de 0,0003 (DER 4,1%).

3. RESULTATS

3. RESULTATS

3.1. Índex TEX_{86}

L'índex del TEX_{86} és una de les *proxies* que permeten reconstruir les temperatures superficials marines (SST °C) a partir de l'anàlisi dels GDGTs continguts en els sediments extrets del fons oceànic. A continuació es presenta l'evolució durant els darrers dos milions d'anys de les temperatures superficials marines (SST °C) al Corrent de Benguela (subcapítol 1.3). Aquestes temperatures han estat obtingudes a partir d'anàlisi de 60 mostres de sediments marins i utilitzant l'índex TEX_{86} .

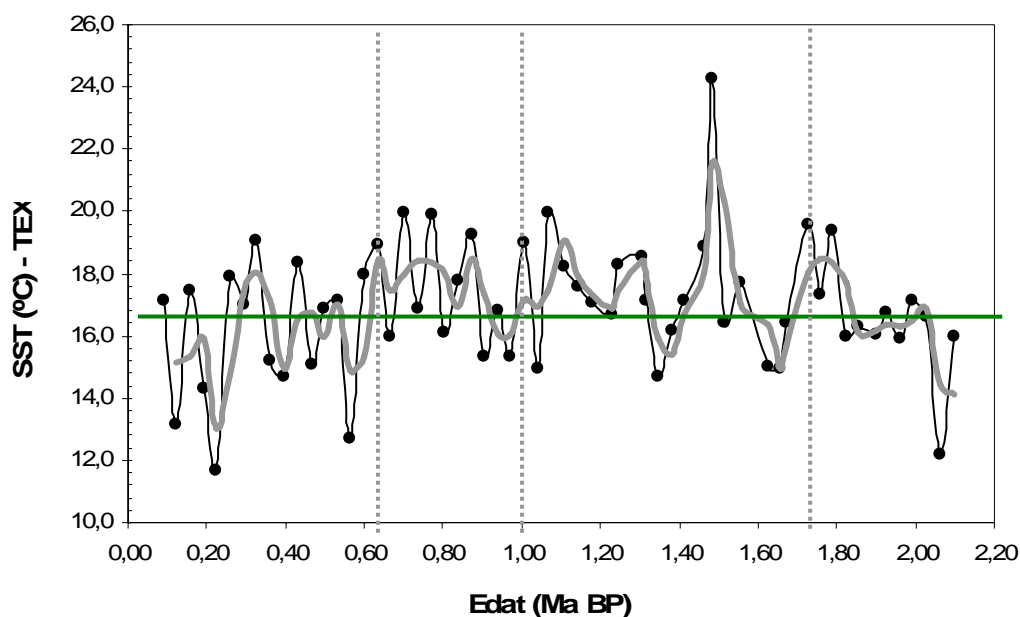


Figura 3.1: Representació de les temperatures superficials marines (SST °C) al llarg del temps estimades a partir de l'índex TEX_{86} . Els valors de l'índex es representen en negre, mentre els valors en gris corresponen a la línia de tendència calculada com la mitjana per cada dos valors d'aquest. Les línies divisòries verticals indiquen canvis en la tendència de les SST. La línia horitzontal representa el valor de SST mitjà per a tot el període estudiat. Font: elaboració pròpia.

Els resultats de l'índex TEX_{86} mostren una evolució marcada per quatre tendències principals:

- 1) La línia de tendència en el primer període comprés entre 2,1 i 1,73 Ma BP aproximadament, mostra una tendència a l'augment de les temperatures superficials marines. Aquest augment disminució es produeix dins un rang d'aproximadament 4°C de temperatura (de 14°C a 18°C) tot i que existeix certa variabilitat dins l'interval de temps amb alguns pics descendents.
- 2) Entre 1,73 Ma BP i 1 Ma BP es pot considerar un període de transició on les temperatures es mantenen dins una certa variabilitat al voltant dels 17°C.

Aquesta variabilitat té una amplitud de 5°C que va dels 20 als 15 °C aproximadament.

- 3) A partir de 1 Ma BP i fins als 630.000 Ka BP s'observa un nou període marcat per una línia de tendència a l'augment en un rang de 2,5°C aproximadament (de 16°C a 18,5°C).
- 4) Finalment, a partir dels 630.000 Ka BP comença un període de disminució de les SST des dels 18,5°C als 15°C, és a dir uns 3,5°C de disminució.

3.2. Índex MAAT

L'índex del MAAT és la *proxy* resultat de la combinació dels índexs MBT i CBT que intenta estimar la temperatura mitjana anual de l'aire sobre els continents. Degut a que els GDGTs utilitzats per al seu càlcul són d'origen continental, la informació que dona es refereix només a nivell continental. La figura següent mostra l'evolució, durant els darrers dos milions d'anys, de les temperatures mitjanes anuals de l'aire al continent més immediat al Corrent de Benguela (subcapítol 1.3). Aquestes temperatures han estat obtingudes a partir d'anàlisi de 60 mostres de sediments marins i utilitzant l'índex MAAT.

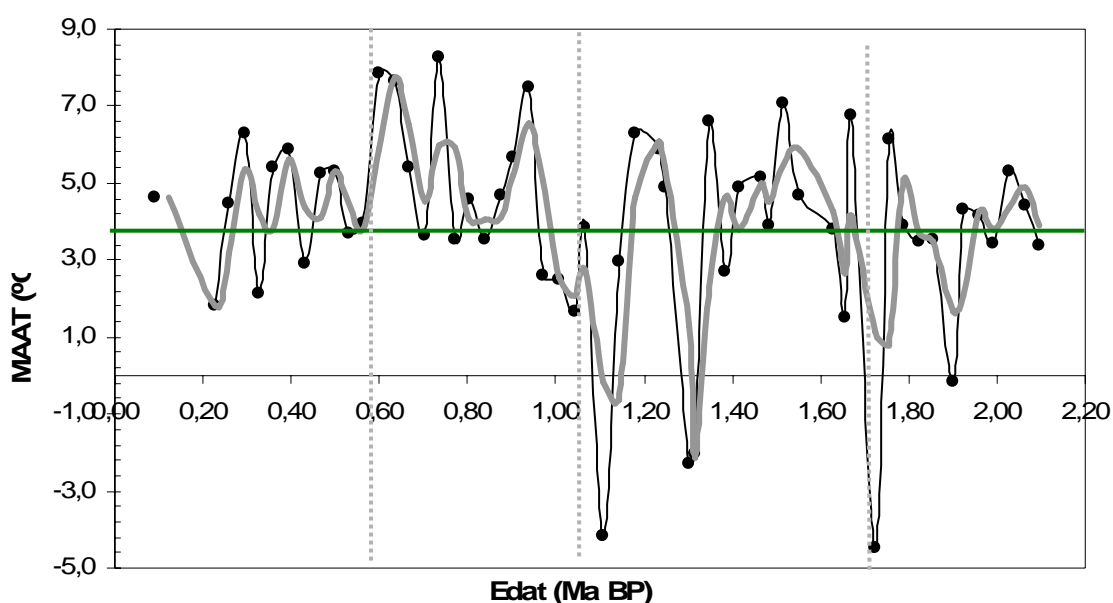


Figura 3.2: Representació de les temperatures mitjanes anuals de l'aire (°C) al llarg del temps estimades a partir dels índex MBT i CBT. Els valors de l'índex es representen en negre, mentre els valors en gris corresponen a la línia de tendència calculada com la mitjana per cada dos valors d'aquest. Les línies divisòries verticals indiquen canvis en la tendència de les MAAT. La línia horitzontal representa el valor de MAAT mitjà per a tot el període estudiat. Font: elaboració pròpia.

- 1) Entre 2,1 i 1,73 Ma BP aproximadament, existeix una tendència a la disminució de les temperatures anuals de l'aire continental en 3°C, des de 4°C a 1°C. S'ha de remarcar que existeix força variabilitat en els resultats representada sobretot en els valors corresponents als anys 1,9 i 1,7 Ma BP. Aquests anys s'enregistren uns pics descendents molt pronunciats respecte la mitjana calculada per a l'índex MAAT ($\approx 4^\circ\text{C}$) amb una amplitud de 4,2°C i 8,5°C respectivament.
- 2) En el següent període, que va de 1,73 a 1,04Ma BP, s'observa una recuperació de les temperatures (entre 1,73 i 1,5 Ma BP) amb una posterior disminució d'aquestes en un rang de 3,5°C (de 6°C a 2,5°C aproximadament). En aquest període també cal remarcar l'existència de dos pics descendents aïllats i molt pronunciats. Aquests esdevenen en 1,3 i 1,1Ma BP i tenen una amplitud de 6,3°C i 8,2°C respectivament i respecte el promig.
- 3) La tercera tendència és a l'augment i ve delimitada per les edats 1,04 i 0,60 Ma BP. L'augment de la temperatura esdevé en un rang d'uns 5,3°C amb certa variabilitat.
- 4) Per últim, el quart període que comença a partir dels 0,60Ma BP es caracteritza per una tendència a la disminució progressiva de les temperatures anuals de l'aire continental passant d'aproximadament 7,9°C a 4,6°C, que és una diferència de 3,3°C.

3.3. Índex BIT

El BIT és el mètode qualitatiu que determina el grau d'aportació relativa de matèria orgànica continental als sediments extrets del fons oceànic. Els sediments terrestres es caracteritzen pel seu contingut en lípids GDGTs ramificats que poden interferir en la mesura del TEX₈₆, exclusivament caracteritzat per GDGTs d'origen marí, i per tant en l'estimació de les temperatures superficials associades. L'índex oscil·la entre 0 i 1, sent 0 el valor corresponent per a sediments amb absència de GDGTs ramificats i 1 el valor per aquells que presenten GDGTs ramificats i/o absència de crenarqueol. En aquest últim cas, l'índex es veurà molt influït per la presència de sediments d'origen continental aportats tant per la deposició de materials transportats pels rius mar endins com per l'efecte del vent. Tanmateix, gràcies al coneixement indirecte de fenòmens de transport de sediments, aquest valor qualitatiu ens serà útil per tal d'establir hipòtesis sobre les condicions climàtiques i/o meteorològiques imperants en temps remots.

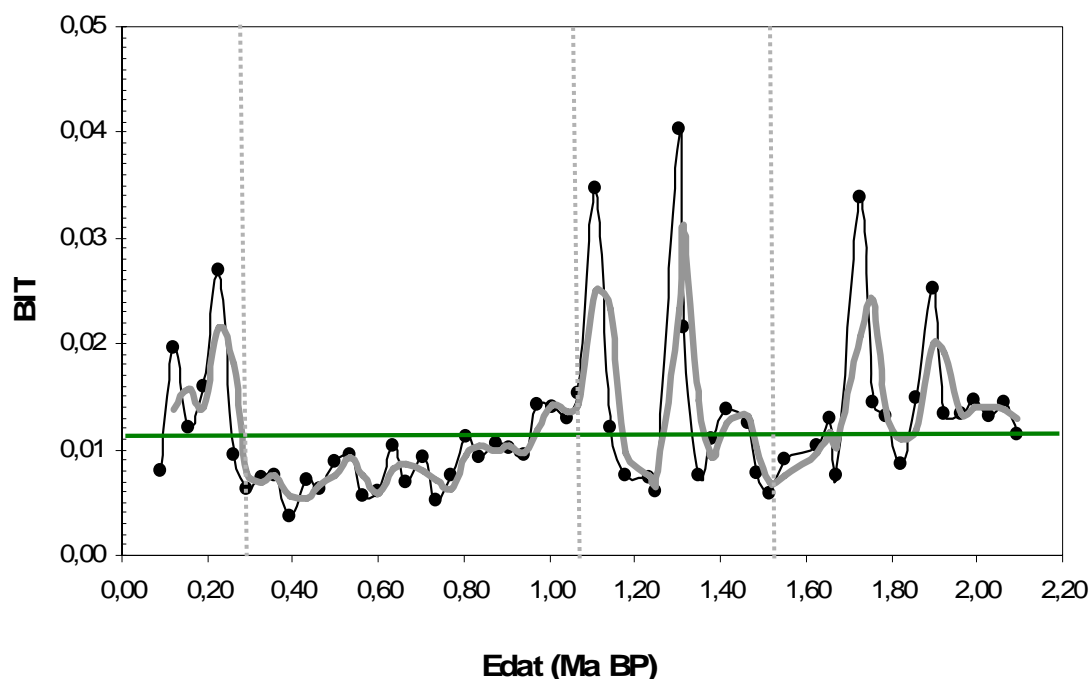


Figura 3.3: Gràfica que mostra l'índex qualitatiu BIT per a l'estimació del grau d'aportació de material sedimentari per part dels continents. Els valors de l'índex es representen en negre, mentre els valors en gris corresponen a la línia de tendència calculada com a la mitjana per cada dos valors d'aquest. Les línies divisòries verticals indiquen canvis en la tendència de les SST. La línia horitzontal representa el valor de BIT mitjà per a tot el període estudiat. *Font: elaboració pròpia.*

Els resultats obtinguts per l'índex BIT es mantenen molt per sota del que es considera interferent amb el càlcul del TEX_{86} (0,3-04 u.a.) de manera que determinen un lleu aport continental que en teoria no hauria d'afectar en gran mesura els resultats del TEX_{86} . No obstant, els valors del BIT mostren una evolució marcada per quatre tendències principals:

- 1) Entre 2,1 i 1,5 Ma BP aproximadament, existeix una tendència a la disminució de l'aport continental de sediments vers l'oceà. Aquesta tendència es manté si excloem dos pics aïllats i pronunciats que trenquen la tendència i ascendeixen de manera sobtada en els temps 1,9 i 1,7 Ma BP. En aquests dos moments s'enregistren valors de BIT de 2,8 i 2,1 vegades respectivament més elevats que la mitjana del període ($\approx 0,012$ u.a.).
- 2) Entre 1,5 i 1,1 Ma BP la tendència canvia i l'aport de sediments terrestres augmenta progressivament un 61%, des de 0,0058 fins a 0,015 u.a. En aquest període també s'han enregistrat dos pics aïllats que alteren la tendència i que destaquen per sobre la resta de valors. Aquests es produeixen en 1,3 i 1,1 Ma BP

enregistrant valors de BIT de l'ordre de 0,04 i 0,03 u.a. que corresponen respectivament a valors 3,3 i 2,5 vegades més grans que la mitjana del període.

- 3) El tercer interval de valors transcorre a partir de 1,1 Ma BP fins a 0,29Ma BP i segueix una trajectòria descendent que va de valors de 0,013 a 0,0063 u.a. amb força variabilitat al voltant de 0,007 u.a.
- 4) El quart i últim període comença en 0,29Ma BP i transcorre seguint una trajectòria ascendent que va de valors de BIT pròxims a 0,0063 fins a 0,019u.a. amb un pic força pronunciat en 0,23Ma BP que registra un grau d'aportació de sediments de 0,027u.a.

4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

4.1. Implicacions dels índexs TEX₈₆, MAAT i BIT

És possible que les quatre tendències comentades a l'apartat anterior sobre l'evolució de les SST (°C) tinguin alguna semblança amb la variabilitat observada en altres estudis durant el període de transició Pliocè-Pleistocè. La tendència esperada seria el progressiu refredament del sistema climàtic, tot i que si només es tenen en compte els resultats de l'evolució climàtica dels últims 2Ma és possible que aquesta tendència quedi força mitigada per fluctuacions a petita escala.

Tot i que per definir amb precisió aquesta teoria del refredament s'hauria de conèixer el registre de temperatures per a un interval de temps molt més gran, els resultats obtinguts en aquest estudi utilitzant l'índex TEX₈₆ poden proporcionar una certa aproximació a les tendències principals que poden resultar útils com a visió general prèvia a d'altres estudis a escales temporals més amples i/o amb més resolució.

- **El resultats entre 2,1 i 1,73 Ma BP** mostren una tendència al augment de les temperatures tot i que es troba molt determinada per una forta variabilitat que enregistra amplituds força elevades. És possible que la resolució amb què s'han pres les mesures, 33.000 anys, no sigui la suficient per conèixer la vertadera variabilitat dels resultats i les fluctuacions necessitin més valors per poder definir-se amb precisió. També és probable que aportis continentals de sediments que es recullen als resultats del BIT puguin estar confonent les SST cap a valors més elevats dels reals. Aquesta idea podria esdevenir una hipòtesi, sobretot si tenim en compte la relació temporal existent entre els pics d'augment de les SST entre 1,63 i 1,82 Ma BP i el pic pronunciat ascendent del BIT i descendent del MAAT dins el mateix període. La matèria orgànica d'origen terrestre que arriba als sediments marins conté de manera freqüent GDGTs I i V' (GDGT-0 i regio-isomer del crenarqueol) i, com a conseqüència, els valors del TEX₈₆, que en teoria només ha de reflectir la productivitat *in situ*, poden quedar esbiaixats cap a temperatures més elevades (Kim *et al.*, 2007). Si de forma hipotètica excloguéssim els dos pics de temperatura més pronunciats en l'interval 1,63 i 1,82 Ma BP estaríem parlant, doncs, d'una tendència a la disminució de les SST i no del seu augment. Per reforçar aquesta hipòtesi, també les temperatures anuals de l'aire resultants de l'aplicació de l'índex MAAT

mostren una tendència a la disminució, factor en relació directe amb les temperatures superficials marines. Igualment, el MAAT mostra pics pronunciats de disminució sobtada en els mateixos moments que el BIT i un d'ells en el mateix interval que el TEX₈₆. Aquest fet podria suggerir una correlació entre els períodes freds amb l'exacerbació del sistema d'aflorament causat, entre d'altres factors, per forts vents que, a la vegada, podrien estar transportant sediments terrestres cap a oceà.

- **A partir dels 1,73 Ma i fins aproximadament 1,05 Ma** el que s'esperaria seria una periodicitat cíclica dels episodis glacials-interglacials amb una freqüència de 41Ka. Els resultats obtinguts presenten certa ambigüitat en aquesta qüestió degut al mateix motiu comentat anteriorment referent a la resolució amb què es distribueixen les mostres de sediments. Al ser aquesta de 33.000 anys, possibles fluctuacions de 41.000 anys podrien estar quedant suavitzades i/o emmascarades al no disposar de dades suficients per descriure-les. En aquest estudi és possible que aquestes puguin estar representades insuficientment per un únic valor.

Pel que fa als resultats obtinguts amb el MAAT, es reconeix inicialment una recuperació de les temperatures en relació al període anterior i una posterior disminució progressiva d'aquestes fins al 1,05 Ma BP. De forma inversa, el BIT registra valors ascendants quant a l'aport de matèria orgànica terrestre als sediments marins analitzats. Aquest fet reforça la hipòtesi formulada anteriorment que proposa com a causant l'enfortiment dels vents, el consegüent enfortiment del procés d'aflorament d'aigües fredes profundes del Corrent de Benguela i el refredament de les capes d'aire continental sense oblidar-se del major transport de sediments terrestres vers l'oceà.

Aquest període presenta addicionalment dos pics pronunciats als 1,3 i 1,1Ma BP enregistrats en ambdós índexs i amb concordança temporal però amb tendències inverses que podrien donar suport a l'argument defensat anteriorment. D'altra banda i de la mateixa manera com s'ha comentat en el període anterior, l'esperat seria que els valors de les SST es veiessin modificats per aquest aport continental, però, degut a la variabilitat mencionada resulta complicat arribar a una conclusió precisa. El mateix succeeix a l'hora de donar una orientació als resultats de les SST. Es podria

afirmar que les temperatures es mantenen en mitjana al voltant dels 17°C com a període de transició cosa que també s'ha interpretat com a una pausa en el transcurs del refredament i ha estat mencionat en altres estudis de temperatura amb *proxies* diferents com en el cas de les alquenones (Marlow, 2001).

- En l'interval que va de **1,05 Ma BP a 0,63 Ma BP** les SST tendeixen a augmentar lleugerament en uns 3°C i presenten una major definició de la variabilitat dels cicles glacials-interglacials. Els valors enregistrats pel MAAT es relacionen de forma lògica amb els del TEX₈₆ i registren valors ascendent en uns 5°C mentre que els del BIT disminueixen com seria l'esperat. Aquest canvi en la freqüència dels cicles també s'observa en els resultats pel BIT i el MAAT cosa que suggereix que es tracta d'un canvi en la periodicitat d'aquests que fins al primer terç de l'època Pleistocè era de 41Ka i que a partir d'aquest moment, conegut com la Revolució del Pleistocè Mitjà, passa a ser de 100ka amb amplituds més elevades (Berger i Jansen, 1994; Broecker i Van Donik, 1970). Malgrat que existeixen diverses teories sobre la causa d'aquest canvi en la periodicitat i sobre el motor que desencadena aquests cicles, encara no es disposa d'una resposta contrastada per aquesta qüestió.
- **A partir dels 0,63 Ma BP** les temperatures superficials marines comencen a disminuir així com també ho fan les de l'aire mantenint la periodicitat dels cicles glacials comentada. En canvi, el BIT continua descendint de forma progressiva fins als 0,3Ma aproximadament, moment en què torna augmentar l'aport terrestre als sediments marins sense que s'observin efectes sobre el registre de SST.

És important remarcar que el refredament natural del clima enregistrat de forma global per molts altres estudis no sembla ser la causa única justificativa dels processos que es donen al Corrent de Benguela. El període de transició Pliocè-Pleistocè en aquesta zona d'aflorament fortament productiva té molt a veure amb la intensificació dels canvis i fluctuacions de temperatures que hi tenen lloc. Aquest fet ha estat estudiat i comprovat pels registres de paleoproductivitat obtinguts en altres treballs.

Els processos d'aflorament tenen a veure amb el gradient de temperatures oceàniques entre l'equador i els pols, així com els conseqüents moviments de masses d'aigua i aire que, al seu torn, fan que aigües profundes i fredes riques en nutrients ascendeixin fins a la superfície. La major part d'aquesta activitat es desenvolupa adjacent a la costa de

Namíbia com a resposta davant el procés de transport d'Ekman induït pel vent. Tal i com s'ha comentat al llarg dels diferents períodes, l'ocurrència i enfortiment dels processos d'aflorament han estat un dels determinants en la disminució acusada de les temperatures marines i de l'aire adjacent (Ocean Drilling Programme publications, Leg 175 Site 1084). Per tal de corroborar aquesta hipòtesi, s'han portat a terme estudis basats en *proxies* com les alquenones, els isòtops d'oxigen en foraminífers bentònics o la productivitat mateixa d'aquestes àrees per tal de testar i comprovar els efectes en les zones d'aflorament.

4.2. Altres registres de temperatura pel Corrent de Benguela

4.2.1. Índex $U_{37}^{K'}$ en alquenones

Les temperatures superficials marines (SST °C) per al període d'estudi es poden comparar amb altres estudis realitzats en la mateixa àrea i/o mateix testimoni. En la figura següent es representen els valors de temperatura obtinguts utilitzant el TEX_{86} d'aquest estudi i els valors registrats per Marlow *et al.* (2001) a partir de l'índex $U_{37}^{K'}$.

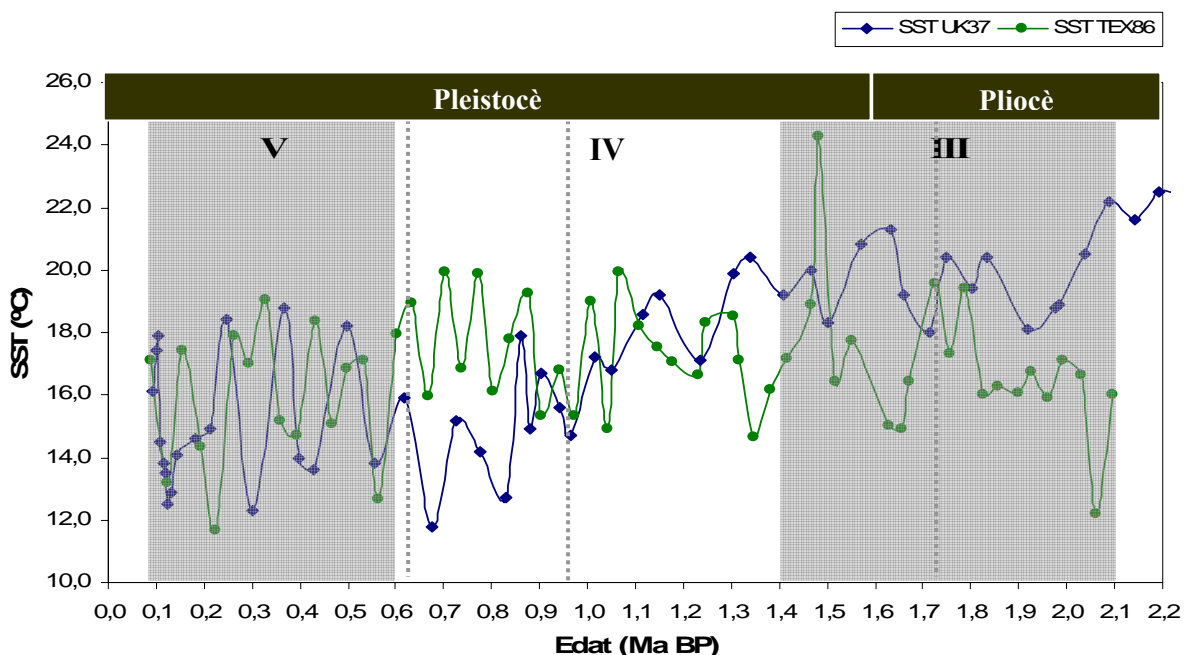


Figura 4.1: Evolució dels valors obtinguts per a la SST (°C) al llarg dels darrers 2,1 Ma en la zona del Corrent de Benguela, testimoni 175-1084. Es representen els valors determinats a partir de l'índex $U_{37}^{K'}$ (Marlow, 2001) i TEX_{86} del present estudi. Les línies de divisió verticals corresponen a les diferents tendències descrites per les SST TEX_{86} . Les franges bicolor corresponen a les divisions realitzades per J.R. Marlow. Font: *Elaboració pròpia, dades SST (°C) $U_{37}^{K'}$ a partir de Marlow et al. (2001).*

Segons Marlow *et al.* (2001) la transició de la fase II a III es troba marcada per una sobtada disminució de les SST (2-3 ° C 2.1-1.9Ma) que coincideix amb l'inici dels períodes glacials més intensos enregistrats per $\delta^{18}\text{O}$. El registre del TEX₈₆ no pot corroborar aquesta teoria ja que els resultats just comencen en aquesta interfase i no és possible arribar a cap conclusió. Però, amb els valors de què es disposen i segons la discussió feta anteriorment sobre aquest període de temps, es podria dir que existeix certa davallada de les temperatures i es podria considerar com a factible que aquesta disminució comencés de forma abrupta en mostres més antigues.

Segons Marlow *et al.* (2001) aquesta fase podria correspondre a una pausa en la tendència de refredament si es considera un interval de temps molt més ampli que el d'aquest estudi. Coincidint amb les hipòtesis plantejades anteriorment, aquesta fase reflectiria l'inici del canvi cap a una variabilitat creixent que es reflectiria en l'augment de les amplituds dels cicles glacials per a una freqüència de 41Ka. Aquest fet es pot observar en la Figura 4.2 que representa el registre de $\delta^{18}\text{O}$ en foraminífers bentònics per a un període de temps de 5Ma BP (Marlow *et al.*, 2001).

De la mateixa manera que els resultats comentats per al TEX₈₆, la fase IV inclouria el període conegut com Revolució del Pleistocè Mitjà reflectint una disminució de les SST de U₃₇^{K'} d'uns 4°C i un augment considerable de l'amplitud dels cicles glacials així com la disminució de la freqüència d'aquests fins a uns 100Ka. Durant la fase V aquesta variabilitat també continua per al registre de U₃₇^{K'} i, d'igual manera que en el TEX₈₆, es registren cicles de 100Ka de freqüència i d'entre 5°C i 7°C d'amplitud.

Resulta interessant recordar el ja s'ha comentat en apartats anteriors (subcapítol 1.2.) respecte les diferències existents entre els índexs TEX₈₆ i U₃₇^{K'}. Mentre l'índex U₃₇^{K'} calcula les SST(°C) a partir de la senyal de les alquenones als primers metres de la columna d'aigua, l'índex TEX₈₆ utilitza els lípids de membrana de les arquees de la capa mescla (primers 100 metres). Com a resultat, la senyal esperada per a les alquenones seria més superficial que la del TEX₈₆ i probablement també més elevada que aquesta. Veiem com aproximadament aquesta suposició es compleix al llarg de tots els períodes establerts per a les SST del TEX₈₆ a excepció del tercer en què apareixen valors més

elevats. Resulta interessant observar la coincidència d'aquest fet amb el canvi en la periodicitat dels cicles que comencen a disminuir i ampliar-se.

4.2.2. Índex $\delta^{18}\text{O}$ en foraminífers bentònics

Si es compara el registre antàrtic del volum global de gel, obtingut a partir de l'anàlisi d'isòtops d'oxigen en foraminífers bentònics, amb el registre de SST per $U_{37}^{K'}$ i/o TEX_{86} es pot observar com de forma aproximada es troben coincidències en les tendències proposades fins al moment. La figura següent dóna evidència del procés de refredament a escala global durant els darrers 5Ma a partir d'isòtops d'oxigen.

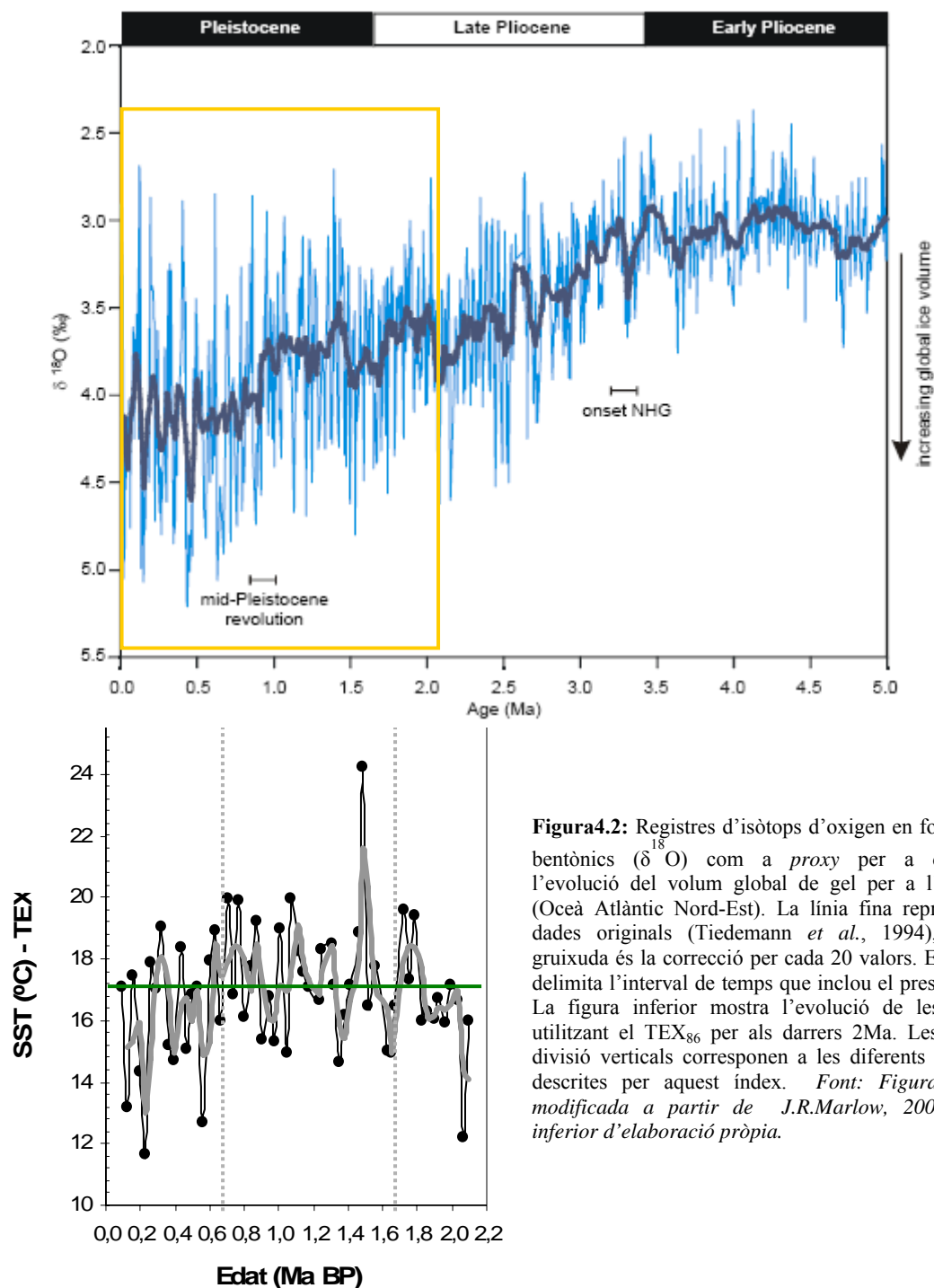


Figura4.2: Registres d'isòtops d'oxigen en foraminífers bentònics ($\delta^{18}\text{O}$) com a *proxy* per a determinar l'evolució del volum global de gel per a l'ODP 659 (Oceà Atlàntic Nord-Est). La línia fina representa les dades originals (Tiedemann *et al.*, 1994), la línia gruixuda és la correcció per cada 20 valors. El requadre delimita l'interval de temps que inclou el present estudi. La figura inferior mostra l'evolució de les SST(°C) utilitzant el TEX_{86} per als darrers 2Ma. Les línies de divisió verticals corresponen a les diferents tendències descrites per aquest índex. Font: Figura superior modificada a partir de J.R.Marlow, 2001. Figura inferior d'elaboració pròpia.

De la comparació d'ambdues figures es poden extreure correlacions pel que fa a la identificació dels esdeveniments més importants al llarg d'aquest període. De forma general es pot comprovar el refredament al llarg del temps dels primers 100m de l'oceà i la Revolució del Pleistocè Mitjà, representada per una disminució sobtada de les SST cap al 1Ma BP seguit d'una etapa de transició on les temperatures mitjanes es mantenen. Cap al 0,6Ma BP també es poden relacionar ambdues figures per l'augment de l'amplitud dels cicles glacials així com la disminució de la periodicitat d'aquests. En definitiva, es veu com el model obtingut pel TEX₈₆ es relaciona força acuradament amb els registres antàrtics utilitzant altres *proxies* com la dels isòtops d'oxigen en closques de foraminífers bentònics.

4.2.3. Índex de productivitat pel contingut de carboni orgànic.

Gràcies a l'ascens acusat de masses d'aigua fredes i riques en nutrients en àrees d'aflorament, la productivitat marina en aquestes zones és de les més altes del món i una de les evidències més destacades i comprovades per molts estudis. Es coneixen molt bé els mecanismes que es donen al llarg de les costes de les zones d'aflorament on, paradoxalment i a causa del propi fenomen, es donen condicions d'aridesa extrema sobre el continent mentre al mar es registren productivitats màximes.

L'índex de massa acumulada pel contingut total de carboni orgànic (MAR Corg) és una *proxy* per a la determinació de la productivitat total i sembla ser paral·lela al refredament general amb una intensificació de l'acumulació associada amb esdeveniments ocorreguts durant les fases II i III de J.R.Marlow, 2001. En la figura següent es pot veure l'evolució de la productivitat al Corrent de Benguela a partir del testimoni ODP175-1084 i per a un interval de temps de 5Ma. Els resultats del període de temps emmarcat es comparen amb els obtinguts per a les SST del U₃₇^{K'} i del TEX₈₆ del mateix testimoni.

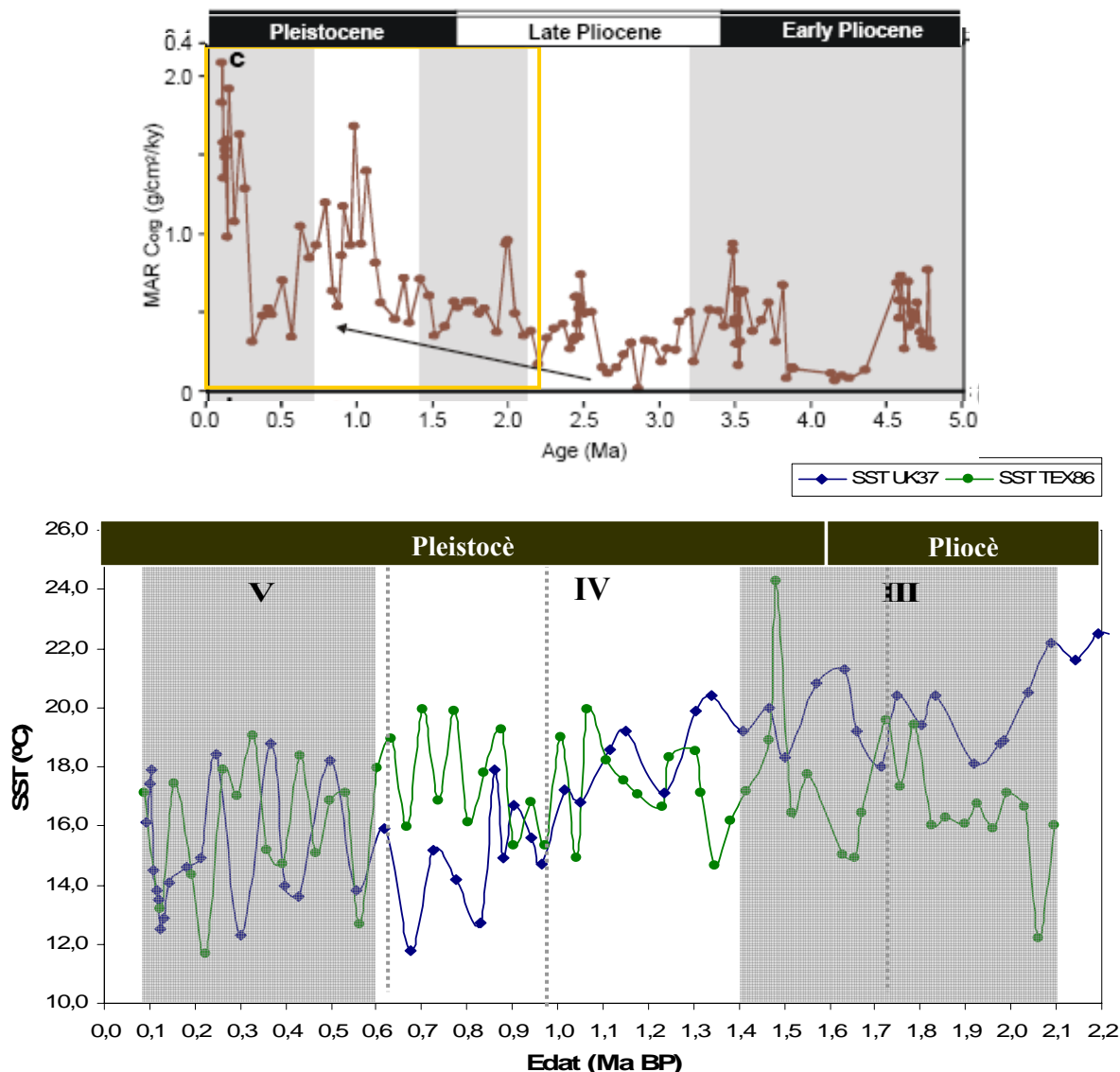


Figura 4.3: Evolució dels valors obtinguts per a productivitat al llarg dels darrers 5 Ma en la zona del Corrent de Benguela, testimoni 175-1084. Es representen els valors determinats a partir de l'índex MAR (Corg) (Marlow, 2001). També es consideren els valors per a les SST mesurades pel TEX_{86} i el $U_{37}^{K'}$. Les línies de divisió verticals corresponen a les diferents tendències descrites per les SST del TEX_{86} . Les franges bicolor corresponen a les divisions de tendències realitzades per Marlow *et al.* (2001). Font: Figura superior modificada a partir de J.R.Marlow, 2001.Figura inferior d'elaboració pròpia incloent valors de Marlow (2001).

Considerant les reflexions realitzades fins al moment, resulta molt útil i interessant comparar les oscil·lacions d'ambdues figures. Donat el supòsit que els cicles glacials tenen una repercussió en les temperatures mitjanes del mar, és evident que també hi hauran conseqüències en la productivitat marina. No obstant, l'oscil·lació aquests cicles es preveu que es comporti de forma semblant en els registres de temperatura i en els de productivitat.

D'altra banda, els períodes en què s'enregistren disminucions de la temperatura que no responen a la periodicitat dels cicles glacials podrien associar-se a fenòmens d'enfortiment del procés d'aflorament d'aigües subsuperficials. Aquestes aigües profundes tenen una temperatura inferior a l'existent a les capes superficials, cosa que podria explicar la davallada de SST i, a més, es caracteritzen per disposar d'un alt contingut en nutrients. Aquests nutrients podrien ser la causa d'un augment en la productivitat al proporcionar les condicions idònies per a la producció de matèria orgànica en grans quantitats. La relació que existiria entre temperatures i productivitat en aquests intervals seria de tipus inversa augmentant la productivitat quant disminueixen les temperatures.

Es pot observar com aquesta hipòtesi es compleix per a la majoria dels casos representats a les figures. A l'inici, cap als 2Ma BP Marlow ja apuntava la abrupta disminució de les temperatures i en els resultats del TEX₈₆ s'observava certa disminució tot i que no en disposem de dades anteriors per poder afirmar-ho. Els resultats en la productivitat recolzen aquesta observació produint-se un augment molt pronunciat dels resultats. Tot i la gran dependència dels processos d'aflorament amb la productivitat, no es pot atribuir tota la responsabilitat a aquesta causa. Com s'ha mostrat anteriorment, especialment en els registres de $\delta^{18}\text{O}$, part d'aquests processos venen donats per un canvi a nivell global que proporciona les condicions necessàries per la inestabilitat dels fenòmens i la intensificació dels efectes de l'aflorament.

Entre 2,0 i 1,9 Ma BP es veu un canvi en la tendència recuperant-se una mica les temperatures i produint-se de forma paral·lela una davallada de la productivitat. A partir d'aquí i fins a 1,6Ma BP aproximadament, la productivitat passa per un interval de creixement que es correspon en el temps amb un augment de les temperatures, cosa que es contraposa amb la hipòtesi establerta. No obstant, si es tenen en compte les reflexions fetes al subcapítol 4.1 que qualificaven aquest ascens tèrmic com a una possible desviació per un cert aport de sediments d'origen terrestre, és possible doncs relacionar aquest augment de la productivitat amb una disminució de les temperatures marines emmascarada pel factor confusor del BIT o, com a mínim, enfortir la teoria que en aquest període de temps la tendència de les SST és a disminuir excloent les dos pics problemàtics. Seguidament les SST augmenten mentre la productivitat disminueix

conjuntament i trobant el seu pic mínim als 1,5 Ma BP i coincidint amb el pic màxim del registre de SST.

A continuació comença un període amb molta variabilitat que fa complicada la identificació de coincidències. Però, de forma general, es pot destacar com les SST es van mantenint mentre la productivitat tendeix a augmentar fins a arribar als 0,7Ma BP en què s'observa de forma marcada un interval de desnivell de SST on la productivitat arriba a un màxim a partir del qual de forma variable comença a disminuir fins als 0,3Ma BP. En aquest interval se succeeixen augments i descens de les temperatures que es podrien estar veient reflectits en els resultats de productivitat tot i que la tendència general sigui a la disminució de les SST. A partir dels 0,3Ma BP tant els resultats del TEX₈₆ com de les alquenones (Marlow, 2001) deixen entreveure un descens encara que no es troba del tot definit per la falta de dades a partir dels 900Ka BP.

5. CONCLUSIONS

5. CONCLUSIONS

Donat que no existeix una única interpretació ni una única resposta en relació als resultats obtinguts en els diferents estudis, la comparació entre ells a vegades resulta subjectiva i les teories que se'n desprenen s'han d'entendre com a hipòtesis.

D'una banda, el refredament natural del clima enregistrat de forma global per molts altres estudis no sembla ser la causa única justificativa dels processos que es donen al Corrent de Benguela (Marlow *et al.*, 2001). El fet que en aquesta zona es donin processos d'*upwelling* i que aquests pateixin episodis d'augment de l'ocurrència i d'enfortiment han estat un dels determinants en la disminució acusada de les temperatures marines i de l'aire adjacent (Ocean Drilling Programme publications, Leg 175, Site 1084).

Es pot concloure que els índexs utilitzats, TEX_{86} , MAAT i BIT, mantenen una coherència en els seus resultats i que, combinats, fan possible el desenvolupament d'una teoria. Es podria suggerir l'existència d'una correlació entre els episodis freds, enregistrats a l'aire continental (MAAT), i l'exacerbació del sistema d'aflorament amb una conseqüent disminució de les temperatures superficials marines (TEX_{86}) per l'ascens d'aigües fredes més profundes. Aquest fet possiblement estigui causat, entre d'altres factors, per forts vents que, a la vegada, podrien estar transportant sediments terrestres cap a oceà (BIT).

Si, com s'ha comentat, s'exclouen els pics problemàtics del primer període de les SST i es considera que la tendència principal és la disminució de les temperatures superficials es podria considerar la hipòtesi de Marlow *et al.* (2001) que defineix un període de transició entre les fases II i III marcat per una sobtada disminució de les SST coincidint amb l'inici de períodes glacials més intensos.

Els valors per al tercer període en el registres de SST comentats a capítol anterior mostren una certa concordança amb les teories plantejades per altres autors que afirmen l'existència d'un canvi en la periodicitat dels cicles glacials-interglacials.

Aquest canvi es produiria al final del primer terç de l'època Pleistocè, moment conegut com la Revolució del Pleistocè Mitjà, en què la periodicitat passa de 41Ka a 100Ka amb amplituds més elevades (Berger i Jansen, 1994; Broecker i Van Donik, 1970; Marlow, 2001).

Es veu com el model obtingut pel TEX_{86} es relaciona parcialment amb els registres de productivitat i força acuradament amb els registres antàrtics que utilitzen altres *proxies* com la dels isòtops d'oxigen en closques de foraminífers bentònics. No obstant, també s'observa un cert allunyament respecte les teories que afirmen que les SST (°C) calculades a partir de l'índex TEX_{86} han de trobar-se per sota de les calculades per l'índex $U^{K'}_{37}$ sent aquestes últimes més elevades degut a la menor profunditat en la columna d'aigua dels marcadors biològics utilitzats. Els resultats mostren intervals de temps on aquesta suposició no es compleix i les temperatures calculades pel TEX_{86} resulten ser majors.

Faria falta una anàlisi amb més profunditat i més resolució per tal de poder donar consistència a les hipòtesis i idees plantejades, de la mateixa manera que la comparació dels resultats amb altres estudis desenvolupats en la zona d'estudi podrien aportar noves qüestions a investigar i intentar resoldre.

6. PRESSUPOST

6. PRESSUPOST

Costos derivats de la realització del projecte: *Reconstrucció de les temperatures superficials marines del Corrent del Benguela a partir de l'index TEX₈₆.*

Quantitat	Concepte	Preu unitari	Subtotal
	<u>Anàlisi</u>		
60	Preparació de mostres	3.00€	180.00€
62	Anàlisi de mostres al SAQ	6.67€	413.64€
	<u>Recursos materials fungibles</u>		
4	Impressió	21.20€	84,8€
4	Enquadernació	1.50€	6.00€
4	Disc compacte	0.45€	1.80€
	<u>Recursos humans</u>		
6	Mesos de treball personal invertits	900.00€	5,400.00€
	Base imposable	IVA 16%	TOTAL
	6,086.24€	973.80€	7,060.00€

7. PROGRAMACIÓ

7. PROGRAMACIÓ

FEBRER						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
25	26	27	28	29	1	2
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
MARÇ						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
3	4	5	6	7	8	9
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
10	11	12	13	14	15	16
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
17	18	19	20	21	22	23
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
24	25	26	27	28	29	30
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
ABRIL						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
31	1	2	3	4	5	6
Espera de mostres. Extraccions de prova en sediments de Banyoles						
7	8	9	10	11	12	13
Extraccions de mostres ODP 175-1084						
14	15	16	17	18	19	20
Extraccions de mostres ODP 175-1084						
21	22	23	24	25	26	27
Extraccions de mostres ODP 175-1084						
28	29	30	1	2	3	4
Extraccions de mostres ODP 175-1084						
MAIG						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
5	6	7	8	9	10	11
Extraccions de mostres ODP 175-1084						
12	13	14	15	16	17	18
Redacció metodologia						
19	20	21	22	23	24	25
Proves d'inyecci3 mostres al SAQ						
26	27	28	29	30	31	1
Període d'exàmens						
JUNY						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
2	3	4	5	6	7	8
Període d'exàmens						
9	10	11	12	13	14	15
Període d'exàmens						
16	17	18	19	20	21	22
Període d'exàmens						
23	24	25	26	27	28	29
Període d'exàmens						

JULIOL						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
31	1	2	3	4	5	6
Integració de les mostres al SAQ						
7	8	9	10	11	12	13
Redacció Objectius i Àrea d'estudi						
14	15	16	17	18	19	20
Redacció Àrea d'estudi i Introducció					Tractament resultats	
21	22	23	24	25	26	27
Anàlisi dels resultats i discussió					Redacció Introducció	
28	29	30	31	1	2	3
Redacció Introducció						
AGOST						
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres	Dissabte	Diumenge
4	5	6	7	8	9	10
Període de vacances						
11	12	13	14	15	16	17
		Redacció i correcció de la Memòria				
18	19	20	21	22	23	24
Redacció i correcció de la Memòria						
25	26	27	28	29	30	31
Redacció de l'Article i Presentació						

8. ANNEXOS

8. ANNEXOS

A. Taula de resultats

Recull d'informació sobre les mostres analitzades, els resultats de la integració dels cromatogrames en les regions massa/càrrega especificades i els índexs calculats.

Secció	Top-Bottom	Profunditat (Mbsf)	Edat (Ma BP)	m/z		
				1302,4	1300,4	1298,4
1H1W	0 2	0,86	0,090	459319840	103559913	71231060
2H5W	44 46	9,45	0,123	1974130061	372197128	173605533
3H5W	39 41	18,89	0,156	302565056	43717216	26733869
4H5W	119 121	29,19	0,192	1409891307	237845417	111914078
5H5W	124 125	38,64	0,225	1135392583	195653249	108093097
6H6W	66 68	48,96	0,261	430520983	94493766	64779504
7H3W	29 31	53,79	0,293	531799952	69486941	35157953
7H6W	114 116	58,62	0,326	227377027	50531387	34882372
8H3W	45 47	63,89	0,359	212175465	30828090	14995163
8H6W	132 133	68,72	0,395	324873489	40707067	20128928
9H4W	9 11	73,99	0,431	190418047	36888966	24488445
9H6W	146 148	78, 36	0,465	380971069	50125008	23775082
10H3W	90 92	82,89	0,498	477384036	70066782	39325235
10H6W	93 95	87,43	0,531	482449285	97557122	62306018
11H4W	30 32	91,97	0,565	279516891	47085171	27241939
11H7W	75 77	96,92	0,601	622385311	93283572	48388046
12H5W	136 138	104,13	0,634	713355446	94952053	50197647
13H2W	132 134	110,32	0,667	412459706	52354767	24445664
13H7W	58 60	117,08	0,703	308591509	45657229	25274971
14H5W	24 26	123,27	0,736	459051659	59985237	31048890
15H3W	53 55	130,03	0,771	220556567	41155950	30571520
16H1W	22 24	136,25	0,804	355618632	38626890	19479570
16H4W	118 120	141,67	0,838	300492267	54655974	35118680
19X1W	52 54	153, 023	0,874	252934500	25109100	11656125
20X2W	1 3	162, 479	0,905	437951707	68936361	42429996
21X2W	53 55	173,83	0,941	282836957	34636119	17578021
22X1W	110 112	182,48	0,971	155832895	22645273	13689321
23X1W	36 38	191,56	1,008	204590483	33336064	22235085
24X1W	0 2	200,65	1,044	267819840	55825409	36212305
24X5W	103 105	206,77	1,066	650557011	98412486	61449731
25X2W	63 65	212,54	1,108	663515147	121830358	76702609
25X5W	108 110	217,49	1,145	528260110	96895094	61039263
26X2W	42 45	222, 24	1,178	439385409	62439248	32615583
27X1W	4 6	229,44	1,232	441596175	69394807	34901751
27X2W	138 140	231,50	1,247	211274123	40191174	25046948
28X1W	6 7	239,11	1,304	602672298	117831869	93711319
28X1W	124 126	240,54	1,316	217529798	42637640	25114215
28X4W	70 72	244,46	1,349	506147921	67766694	28851063
28X7W	19 21	248,39	1,382	202694496	32654103	18160938
29X3W	42 43	252,32	1,415	382968051	70175345	41623703

30X1W	0 2	258,39	1,466	478732293	85506900	54623231
30X2W	53 55	260,53	1,484	163883382	24273748	23809768
30X5W	25 27	264,45	1,517	327216409	53430716	28841997
31X1W	54 56	268,74	1,553	239307313	38414170	23141173
32X1W	0 2	277,66	1,628	304847381	55514796	30949457
32X3W	64 66	280,88	1,655	265118359	48489854	25169310
32X4W	93 95	282,66	1,670	524610260	73914610	35255184
33X1W	5 7	287,45	1,725	136795419	26038646	18136812
33X3W	62 64	290,87	1,756	459881019	79398756	48953756
33X5W	101 103	294,29	1,788	503262978	82564184	49220877
34X1W	139 141	298,39	1,825	229140461	37293795	19461970
34X4W	71 73	301,81	1,856	493169354	85116590	45930936
35X1W	0 2	306,60	1,900	157688945	27732957	15596980
35X2W	123 125	309,34	1,924	282961081	39465145	21214781
35X5W	40 42	313,44	1,962	310844325	40712566	21211756
36X2W	122 124	319,03	1,993	135678875	25002472	15562818
37X1W	0 2	325,75	2,029	364962211	63636747	35503807
37X5W	1 3	331,91	2,063	373951097	39641908	20728876
38X2W	97 99	2,10	2,096	378993907	61910119	32661903

m/z						
1296,4	1292,4	1292Reg	1050,1	1048,1	1046,3	1036,1
10937041	375428800	19791697	1746286	343353	186166	712695
40467447	1409940788	62248039	13865513			9319428
4707474	258982868	12665569	1645701			897112
25083102	1055137342	55046411	10586269			3850680
28054253	818143862	49370475	8384704	712264	184104	3091885
10184378	395642689	23317614	2113496	274043	61888	885353
9260421	399981526	23574499	1402990	226423	39565	597778
5241213	203503985	17066760	759031	68003	18782	447956
2751573	181449713	8730118	794533	73969	30027	282008
4556806	256180073	9053794	577982	105367	29431	196210
3854179	158842604	11448636	708359	90621	31049	245540
5000872	276906422	13942762	1040457	159946	54696	354265
8431218	343910743	19996930	1848715	260326	69163	635931
12488928	370312508	21310542	2113089	313319	104978	833883
5521403	225380599	975328	795513	95146	40339	284833
11966926	419332171	37124312	1607965	381273	116975	459278
14000489	447806467	42376300	2908906	389743	106156	817387
5948013	315192844	17216835	1284249	154501	74034	507955
5694112	246677687	24045405	1344218	142131	35487	565219
8432511	331754770	18539791	863570	207461	62786	374778
5084380	204644500	13831255	934697	150722	54933	335325
4884069	254755668	11076480	1622346	194706	62698	686360
7080176	277901492	14240715	1346960	108716	27996	738569
3630910	208528848	13499984	1103478	122204	38663	664042
9608843	350057805	7876686	1711965	182939	26796	1025918
4336433	207936420	11421924	996309	132695	33527	399584
2876125	140499712	3060155	1051963	114020	18661	566094
4224338	176566566	11124629	1447629	169005	45733	608949

6734027	250381268	4120699	2087835	142083	60386	683688
14772989	456961089	42369819	3294736	421071	61916	2112853
18054995	530331836	35194830	13416861	473242	76772	4032257
13994590	390948262	23466266	3028979	193284	57676	1033301
7261663	297747834	21456079	1354218	265576	93291	421468
7884475	332296530	23452481	1355331	191948	42648	594250
4040700	197217010	14016434	661136	100438	29448	302646
11454552	425098155	23158851	14201540	416838	116420	2298458
4316989	184506794	12615399	2963997	88399	47884	710141
8530418	357847799	18671496	1548679	219547	47348	611626
3582676	156468136	8384520	893281	110576	38669	505928
6683247	283335173	20979335	2450372	172140	71229	730621
11338812	355650700	29553249	2405585	275783	45464	1094751
3923123	143819281	12435089	631428	88166	38404	286249
5224359	252638812	16159244	606677	151029	40232	480067
4208343	190738961	12227921	865474	126819	56124	496877
5710926	233966857	10392775	1663410	193099	69005	364037
4882728	217130917	10808354	1971332	137231	55164	522342
8835859	346221212	25350911	1436735	164500	57805	658138
2476501	118196480	9987417	3287716	92856	22750	566329
10900563	342314399	19531975	3499464	309182	114228	479664
11840887	408147232	34668833	3198551	311170	70737	1230472
4104852	176981716	10362990	763244	82735	36423	465322
10440640	343126955	22618539	2557528	215072	53407	1461435
2868663	125473922	6857202	2076508	137810	48453	738180
4215769	200986466	12418721	1321993	154048	46171	776305
4762582	227954044	10850994	1628911	186673	80169	791942
2139065	116036189	6950883	1038843	131895	39395	373422
7285908	265506420	17801722	2027850	188042	38210	689891
6687017	326551597	0	2302488	142710	24691	1432775
7751251	287640578	15895151	1952393	173875	43714	713165

m/z				
1034,1	1032,1	1022	1020	1018
1259613	324511	536053	393281	156727
		5071631		
		593366		
		2605137		
3315930	739721	2378960	1156690	495373
1057357	241345	760400	380158	181538
1016990	252007	532296	340969	197951
313811	88706	313875	101204	47196
411483	81263	296555	143495	69932
563027	121543	149063	129929	76880
332630	62403	190939	94889	40890
725234	202763	334822	196346	117964
1056076	263522	557171	380396	181327
1300866	296130	638208	355656	141788
451079	79448	187525	137052	66133
1618126	459699	471223	506971	272633
2088835	491397	992485	743259	393497
943216	239217	365651	284514	163176
660774	113822	416756	217580	97886
912661	232815	461465	297800	162228
502593	115827	291847	135434	69331
1044122	211541	594582	267173	165768
566233	97742	518687	227764	118049
721475	195458	460661	231740	154682
1045830	184843	831268	398452	203735
553809	97054	585069	217881	106289
440094	85388	409441	150339	61517
662583	108782	461933	172325	90150
669968	134163	510384	222565	89213
1599664	303998	1699677	580525	244302
1776813	301396	1613979	589782	246528
1079915	248895	703927	434741	201518
1180982	346653	481578	304321	173236
943548	206485	521576	317813	156984
402277	93089	251928	141407	58021
1946742	506557	1380018	632437	264943
485603	102221	391207	165881	68289
1095054	303684	559249	379214	237992
463446	104884	336651	141168	62063
942763	196624	812351	372998	199294
1149737	307272	999971	478669	235328
378133	84011	206377	120084	46985
673001	169898	399112	223634	127860
600183	138161	375604	195221	84125
722420	178350	399220	218775	88635
676680	144122	360297	189020	88229
1096857	242678	529033	374696	251970
326174	57770	296811	92728	48415
1497737	278578	1032682	515969	213914
1322518	228031	1053269	490495	241087

Índexs					
TEX86	BIT	CBT	MBT	SST	MAAT
0,496	0,008	-0,122	0,192	17,1	4,6
0,426	0,020			13,2	
0,502	0,012			17,4	
0,447	0,016			14,3	
0,487	0,017	0,087	0,197	16,6	2,9
0,510	0,009	0,059	0,222	17,9	4,5
0,495	0,006	-0,080	0,233	17,0	6,3
0,531	0,007	0,264	0,214	19,1	2,1
0,462	0,008	0,018	0,234	15,2	5,4
0,453	0,004	-0,303	0,183	14,7	5,9
0,519	0,007	0,009	0,182	18,4	2,9
0,460	0,006	-0,126	0,204	15,1	5,3
0,492	0,009	-0,081	0,213	16,8	5,3
0,496	0,010	-0,051	0,186	17,1	3,7
0,417	0,006	-0,095	0,183	12,7	3,9
0,511	0,006	-0,359	0,212	17,9	7,9
0,529	0,010	-0,194	0,238	18,9	7,6
0,476	0,007	-0,148	0,202	16,0	5,4
0,546	0,009	0,048	0,204	19,9	3,6
0,492	0,005	-0,161	0,258	16,9	8,3
0,546	0,008	-0,007	0,192	19,9	3,6
0,478	0,011	-0,010	0,212	16,1	4,6
0,508	0,009	0,200	0,230	17,8	3,6
0,534	0,011	0,072	0,229	19,2	4,7
0,465	0,010	0,109	0,255	15,4	5,7
0,490	0,009	0,106	0,291	16,8	7,5
0,464	0,014	0,218	0,214	15,3	2,6
0,530	0,014	0,108	0,192	19,0	2,5
0,457	0,013	0,126	0,179	14,9	1,7
0,546	0,015	0,243	0,245	19,9	3,9
0,516	0,035	0,378	0,109	18,2	-4,2
0,504	0,012	0,060	0,192	17,6	2,9
0,496	0,008	-0,216	0,208	17,1	6,3
0,488	0,007	-0,053	0,230	16,7	5,9
0,517	0,006	0,009	0,221	18,3	4,9
0,521	0,040	0,154	0,105	18,5	-2,3
0,497	0,022	0,228	0,124	17,1	-2,0
0,453	0,008	-0,100	0,235	14,7	6,6
0,480	0,011	0,144	0,203	16,2	2,7
0,497	0,014	0,069	0,233	17,1	4,9
0,528	0,012	0,109	0,245	18,9	5,1
0,623	0,008	-0,005	0,199	24,3	3,9
0,485	0,006	-0,009	0,261	16,5	7,0
0,507	0,009	0,040	0,223	17,7	4,7
0,459	0,010	-0,091	0,181	15,0	3,8
0,457	0,013	0,008	0,154	14,9	1,5
0,484	0,008	-0,093	0,240	16,4	6,8
0,540	0,034	0,314	0,091	19,6	-4,5

0,500	0,014	-0,124	0,222	17,3	6,2
0,537	0,013	0,100	0,219	19,4	3,9
0,476	0,009	0,174	0,224	16,0	3,5
0,481	0,015	0,244	0,238	16,3	3,5
0,477	0,025	0,206	0,157	16,0	-0,2
0,490	0,013	0,174	0,241	16,7	4,3
0,475	0,013	0,102	0,225	15,9	4,2
0,496	0,015	0,042	0,198	17,1	3,4
0,488	0,013	0,099	0,247	16,6	5,3
0,409	0,014	0,225	0,253	12,2	4,4
0,476	0,011	0,089	0,206	16,0	3,4
<hr/>					
Mitjanes	BIT		SST	MAAT	
	0,012		17,0	4,0	
<hr/>					

B. Relació massa/càrrega dels GDGTs estudiats.

Llistat del conjunt de GDGTs d'interès per al càlcul dels índexs utilitzats en aquest projecte i la seva relació massa/càrrega.

Nomenclatura GDGT	Relació m/z
I	1302,4
II	1300,4
III	1298,4
IV	1296,4
V	1292,4
VI	1292,4
VII	1022,1
VIIb	1020
VIIc	1018
VIII	1036,1
VIIIb	1034,1
VIIIc	1032
IX	1050,1
IXb	1048,1
IXc	1046,3

9. REFERÈNCIES

9. REFERÈNCIES

- Berger, W.H., Wefer, G., Richter, C., Lange, C.B., Giraudeau, J., Hermelin, O., and Shipboard Scientific Party, 1998. The Angola-Benguela upwelling system: paleoceanographic synthesis of shipboard results from Leg 175. *In* Wefer, G., Berger, W.H., and Richter, C., *et al.*, *Proc. ODP, Init. Repts.*, 175: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 505–531.
- Diester-Haass, L., Meyers, P.A., and Rothe, P., 1992. The Benguela Current and associated upwelling on the southwest African margin: a synthesis of the Neogene–Quaternary sedimentary record at DSDP Sites 362 and 352. *In*
- Dowsett, H., and Willard, D., 1996. Southeast Atlantic marine and terrestrial response to middle Pliocene climate change. *Mar. Micropaleontol.*, 27:181–193.
- Gliozzi, A., Paoli, G., DeRosa, M. i Gambacorta, A., 1983. Effect of isoprenoid cyclization on the transition temperatura of lipids in thermophilic archaeabacteria. *Biochimica et Biophysica Acta.* 735 234-242.
- Hay, W.W., and Brock, J.C., 1992. Temporal variation in intensity of upwelling off southwest Africa. *In* Summerhayes, C.P., Prell, W.L., and Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene*. Geol. Soc. Spec. Publ. London, 64:463–497.
- Henderson, G. M. (2002), New oceanic proxies for paleoclimate, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 203, 1-13.
- Herndl, G. J., T. Reinthaler, E. Teira, H. van Aken, C. Veth, A. Pernthaler, and J. Pernthaler (2005), Contribution of Archaea to total prokaryotic production in the deep Atlantic Ocean, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 2303-2309.
- Hinrichs, K.-U., Schneider, R.R., Müller, P.J., and Rullkötter, J., 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Org. Geochem.*, 30:341–366.
- Hopmans, E. C., S. Schouten, R. D. Pancost, M. T. J. Van der Meer, and J. S. Sinninghe Damsté (2000), Analysis of intact tetraether lipids in archaeal cell material and sediments by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Rap. Commun. Mass Spectr.*, 14, 585-589.
- Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuss, E., Herfort, L., Damste, J.S.S. i Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth And Planetary Science Letters* 224(1-2), 107-116.
- Huguet 2006, An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. *Carme Huguet a,**, Ellen C. Hopmans

a, Wilma Febo-Ayala b, David H. Thompson b, Jaap S. Sinninghe Damste^a, Stefan Schouten

- Kirst, G., Müller, P.J., Schneider, R.R., and von Storch, I., 1999. Late Quaternary temperature variability in the Benguela Current System derived from Alkenones. *Quat. Res.*, 52:92–103.
- Lange, C.B, Berger, W.H., Lin, H.-L., Wefer, G., and Shipboard Scientific Party, 1999. The early Matuyama diatom maximum off SW Africa, Benguela Current System (ODP Leg 175). *Mar. Geol.*, 161:93–114.
- Lea, D.W., (2003) Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures. The oceans and marine geochemistry. Elderfield. Elsevier, New York. 365-390.
- Lutjeharms, J.R.E., and Stockton, P.L., 1987. Kinematics of the upwelling front off southern Africa. *S. Afr. J. Mar. Sci.*, 5:35–49.
- Marlow, J.R., Lange, C.B., Wefer, G., and Rosell-Mele, A., 2000. Upwelling intensification as part of the Pliocene-Pleistocene climate transition. *Science*, 290:2288–2291.
- Marlow J.R., P. Farrimond, and A. Rosell-Melém 2001. Analysis of lipid biomarkers in sediments from the Benguela current coastal upwelling system (site 1084). Wefer, G., Berger, W.H., and Richter, C. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Volume 175*
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuss, E. i Damste, J.S.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204(1-2), 265-274.
- Shannon, L.V., 1985. The Benguela ecosystem, Part I: Evolution of the Benguela, physical features and processes. *Annu. Rev. Oceanogr. Mar. Biol.*, 23:105–182.
- Summerhayes, C.P., Prell, W.L., and Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene*. Geol. Soc. Spec. Publ. London, 64:331–342.
- Summerhayes, C.P., Kroon, D., Rosell-Melé, A., Jordan, R.W., Schrader, H.-J., Hearn, R., Villanueva, J., Grimalt, J.O., and Eglinton, G., 1995. Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years. *Prog. Oceanogr.*, 35:207–251.
- Thurman, H, V. and A. Trujillo Air Sea interaction, in *Essentials of oceanography*, 6th ed. Macmillan Publishing company, a division of Macmillan, Inc. pp171-204, 1999.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. i Fischer, G., 1999. Clues to ocean history: a brief overview of proxies. Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic. 734p

- Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C., Hopmans, E.C. i Sinninghe-Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 703–713.
- Weijers, J. W. H., S. Schouten, O. C. Spaargaren, and J. S. Sinninghe Damsté (2006), Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index, *Org. Geochem.*, 37, 1680-1693.
- Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M.J.L., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 19, PA4028, doi:10.1029/2004PA001041.